



**Leandro da Rocha
Felício**

**Otimização dos parâmetros de crescimento
do diamante CVD para aplicação em
biossensores óticos.**



**Leandro da Rocha
Felício**

**Otimização dos parâmetros de crescimento
do diamante CVD para aplicação em
biossensores óticos.**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em engenharia de materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor Miguel Ângelo da Costa Neto, Investigador do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e sob a orientação da Doutora Joana Catarina Martins Mendes, Investigadora no Instituto de Telecomunicações – pólo de Aveiro.

o júri

presidente

Professora Doutora Georgina Miranda (DEMaC, UAveiro)

vogais

Doutor Nuno Ferreira (Investigador, DFis, UAveiro)

Doutor Miguel Neto (Investigador, DEMaC, UAveiro)

agradecimentos

Quero primeiramente agradecer ao meu orientador Doutor Miguel Ângelo da Costa Neto, Investigador no departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmicos, assim como à minha coorientadora Joana Catarina Martins Mendes, Investigadora no Instituto de Telecomunicações – pólo de Aveiro, pela disponibilidade que demonstraram.

Agradeço, também, ao Instituto de Telecomunicações – pólo de Aveiro por facultar as condições necessárias ao desenvolvimento do trabalho, assim como ao Doutor Ricardo Jorge Figueiredo de Oliveira, Investigador no Instituto de Telecomunicações – pólo de Aveiro e a todos os restantes engenheiros e investigadores que me ajudaram ao longo desta etapa.

palavras-chave

Dopagem por Boro; HFCVD; Diamante policristalino; Método de Taguchi;

resumo

Foi estudada a deposição e o crescimento do filme de diamante policristalino dopado com Boro, produzido através do método de HFCVD (Hot filament chemical vapor deposition). O diamante é um material que apresenta um bom conjunto de propriedades físicas e químicas, das quais se destacam a dureza, a transparência ótica, a estabilidade química, a condutividade variável consoante a dopagem e a biocompatibilidade. Estas propriedades fazem com que este seja um material desejável para deposição por HFCVD. Os filmes foram caracterizados através de microscopia de varrimento, espectroscopia de Raman, difração de raio-x, Perfilometria e espectroscopia de infravermelho e UV-Vis. Os filmes foram analisados em termos de taxa de crescimento, FOM, largura a meia altura, razão [111]/[220], rugosidade, atenuação e resistividade. Conclui-se que cada um destes parâmetros apresenta um conjunto de fatores de Taguchi diferentes para obtenção do melhor resultado e unindo estes, para obter melhor filme teoricamente possível obteve-se o seguinte conjunto de valores: 4% CH₄/H₂, 30 mbar de pressão, 50% de boro e entre a 15 a 20 sccm de Árgon.

keywords

Boron doping; HFCVD; Polycrystalline diamond; Taguchi Method;

abstract

The deposition and growth of boron doped polycrystalline Diamond films, produced through HFCVD (Hot filament chemical vapor deposition), was the subject of investigation for this work. Diamond is a material known for its excellent physical and chemical properties, being its hardness, optical transparency, chemical stability, boron doping dependent conductivity and biocompatibility, the most known ones. These properties make the Diamond a desirable material for HFCVD depositions. The films were characterized by Scanning electron microscopy, Raman Spectroscopy, X Ray Diffraction, profilometry and UV-Vis and Infra-Red Spectroscopy. They were analyzed in terms of growth rate, FOM, width at half height, [111]/[220] ratio, roughness, light attenuation and resistivity. We can conclude that each parameter mentioned before has a set of different Taguchi factors to obtain the best individual result and uniting those, we obtained the best set of theoretical values to make the best, overall, film: 4% CH₄/H₂, 30 mbar of pressure, 50% of boron and between 15 to 20 sccm of argon.

Índice

1. Introdução	1
1.1. Objetivos	1
1.2. O diamante	1
1.3. O processo CVD	1
1.3.1. HFCVD – Hot Filament Chemical Vapor Deposition.....	3
1.4. Nucleação do Diamante	4
1.5. Crescimento do diamante	5
1.6. Dopagem com Boro	7
1.7. Funcionalização da superfície	8
1.8. Otimização dos parâmetros	9
2. Procedimento experimental	10
2.1. Preparação das amostras	10
2.2. Deposição e dopagem	10
2.3. Caracterização.....	14
3. Resultados e discussão	16
3.1. Análise microestrutural	16
3.1.1. SEM	16
3.1.2. Espectroscopia de Raman	21
3.1.3. DRX.....	28
3.2. Perfilometria	34
3.3. Espectroscopia Ótica	47
3.4. Resistência Elétrica.....	53
4. Conclusões	55

Índice de figuras

Figura 1 - Diagrama dos diversos modos de ativação que diferenciam as técnicas de CVD.....	2
Figura 2 - Representação esquemática da técnica HFCVD, presente na referência [2]	4
Figura 3 - Configuração do sistema utilizado na deposição por HFCVD.....	11
Figura 4 - Amostras pós "etching"	12
Figura 5 - Equipamento de medições elétricas até quatro pontos de contacto ..	13
Figura 6 - Vista superior dos filmes de diamante, depositados por HFCVD	17
Figura 7 - Vista lateral dos filmes de diamante, depositados por HFCVD.....	18
Figura 8 - Gráfico de Taguchi referente à taxa de crescimento do filme de diamante.....	19
Figura 9 - Gráficos de Raman dos diferentes filmes depositados	24
Figura 10 - Gráfico de Taguchi em função da Figura de Mérito.....	26
Figura 11 - Gráfico de Taguchi em função da largura a meia altura.....	26
Figura 12 - Gráficos de DRX	29
Figura 13 - Gráficos de DRX com os picos do silício cortados para uma melhor análise.....	30
Figura 14 - Gráfico de Taguchi para a Razão Q	32
Figura 15 - Imagens obtidas através do perfilómetro Sensofar S neox, as 3D apresentam uma ampliação de 10x enquanto as 2D apresentam uma de 50x ...	43
Figura 16 - Gráfico Atenuação vs Rugosidade Sa	44
Figura 17 - Gráfico de Taguchi em função da Rugosidade	45
Figura 18 - Comportamento das amostras na gama do infravermelho	47
Figura 19 - Gráfico de Taguchi em função da Atenuação	50
Figura 20 - Gráficos de espectroscopia do ultravioleta	51
Figura 21 - Gráfico de Espectroscopia na gama do visível	51
Figura 22 - Gráfico de Taguchi em função da Resistência elétrica	54

Índice de Tabelas

Tabela 1- Matriz de Taguchi L ₉	11
Tabela 2 - Dados da figura de mérito e da largura a meia altura dos gráficos de Raman	25
Tabela 3 - Valores obtidos da razão empírica [111]/[220]	31
Tabela 4 - Tamanho de grão médio, para cada uma das orientações	33
Tabela 5 - Valores de rugosidade a uma ampliação de 10x	44
Tabela 6 - Valores médios de atenuação.....	48
Tabela 7 - Valores de rugosidade, atenuação e espessura	49
Tabela 8 - Valores da resistividade de cada amostra.....	53

1. Introdução

1.1. Objetivos

Esta tese foi realizada em parceria com o Instituto de Telecomunicações de Aveiro, com o objetivo de otimizar os parâmetros do equipamento HFCVD (Hot-filament chemical vapor deposition), possibilitando a obtenção do melhor revestimento de diamante microcristalino CVD, para futura aplicação em biossensores óticos.

Utilizar-se-á uma matriz de Taguchi de modo a reduzir o número de experiências a realizar, e identificar quais os fatores mais importantes nas características finais dos nossos revestimentos. Desse modo, o processo de análise é simplificado e será possível definir os parâmetros padrão para o melhor revestimento possível feito com diamante microcristalino.

Os revestimentos de diamante serão analisados por microscopia eletrónica de varrimento (SEM), Espectroscopia de Raman, Difração de Raio-X (DRX), Perfilometria 3D, Espectroscopia UV/VIS/IV e resistência elétrica.

1.2. O diamante

O diamante é um material que apresenta excelentes propriedades mecânicas, tais como, dureza extrema e elevado módulo de *Young*. Apresenta excelentes propriedades físicas como, condutividade térmica elevada, condutividade elétrica variável após dopagem e boa transparência ótica. O diamante apresenta ainda elevada estabilidade química, alta resistência à corrosão e é biocompatível. Tendo em conta estas e outras propriedades, o diamante tem um enorme potencial de aplicação em áreas tão diversas como no revestimento de ferramentas de desgaste rápido, janelas óticas, componentes eletrónicos, sensores de temperatura e biossensores. [1]

1.3. O processo CVD

Para se conseguir uma utilização mais generalizada do diamante é necessário que este seja obtido utilizando técnicas de deposição química a partir da fase vapor, também conhecidas por CVD (*Chemical vapor deposition*). Ao

contrário dos diamantes sintéticos monocristalinos, as técnicas CVD podem produzir revestimentos de diamante policristalino, bastante finos (com uma espessura tipicamente até algumas dezenas de micrómetros). Na Fig. 1 é apresentado um diagrama com as diferentes técnicas CVD que têm por base o modo de ativação das espécies químicas [1]

O método CVD é realizado sobre a superfície de um substrato utilizando reações químicas nas quais se usam gases como reagentes. Por norma ocorre dentro de uma câmara na qual é aplicado vácuo de modo a reduzir as impurezas e a criar um caminho livre de átomos para que os gases apenas interajam entre eles. [2]

Há várias técnicas de CVD sendo que a principal característica que as distingue é a forma de ativação dos gases, o que está representado na figura 1. Tem-se, então, ativação térmica, ativação química, ativação elétrica e ativação magnética. A técnica a ser utilizada neste trabalho, para deposição do diamante, utiliza filamentos quentes e é conhecida pela sigla HFCVD (*hot filament chemical vapor deposition*), pertence às técnicas de CVD que requerem o uso de um estímulo térmico, ou seja, termicamente ativadas. [2]

As técnicas CVD ativadas por indução térmica requerem o uso de filamentos ou superfícies quentes, levando os filamentos a atingir temperaturas de cerca de 2000 a 2700°C. [2]

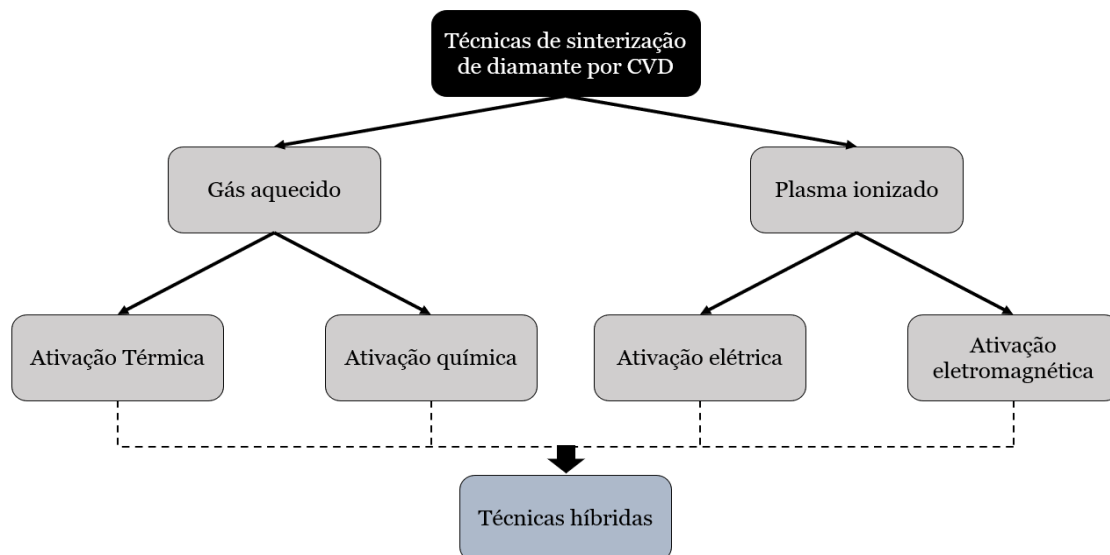


Figura 1 - Diagrama dos diversos modos de ativação que diferenciam as técnicas de CVD

1.3.1. HFCVD – Hot Filament Chemical Vapor Deposition

Fazendo referência somente ao HFCVD, como demonstrado pela figura seguinte (figura 2), figura esta na qual está representado a técnica de HFCVD, o processo inicia-se pela introdução dos gases (hidrogénio e um hidrocarboneto, por norma metano), no reator. Estes são então ativados pelos filamentos, por norma de tungsténio, mas também podem ser de outros materiais como tântalo, o que pode conferir propriedades diferentes ao substrato dependendo da contaminação que ocorre, uma vez que os filamentos se desgastam e partículas se soltam durante o processo. [2]

De modo a reduzir esta contaminação, o início do processo CVD começa, normalmente, com a etapa de carburização dos filamentos. A carburização ocorre com a adição de gases contendo carbono e após o contacto destes com os filamentos a elevadas temperaturas. Essa reação entre os átomos de carbono e os filamentos forma carbonetos metálicos nos filamentos impedindo a contaminação dos revestimentos de diamante pelo metal puro dos filamentos. [2]

A temperatura dos gases, perto dos filamentos, pode ser medida com termopares, porém a temperatura do filamento em si (que ronda os 2500°C) apenas pode ser medida usando um pirómetro ótico. Após a carburização dos filamentos, ocorre a dissociação dos gases, obtendo-se assim, os radicais de carbono e o hidrogénio atómico, fundamentais ao processo de crescimento dos revestimentos de diamante. [2,3]

Durante o processo HFCVD, os átomos de hidrogénio e os radicais de carbono atingem o substrato possibilitando a nucleação e posterior crescimento dos grãos individuais até que estes coalescem, firmando um revestimento uniforme. É importante dizer que quando os radicais de carbono interagem com o filme, as ligações formadas não são apenas sp³, mas também grafíticas, daí o hidrogénio ser um componente importante como explicado de seguida. [2]

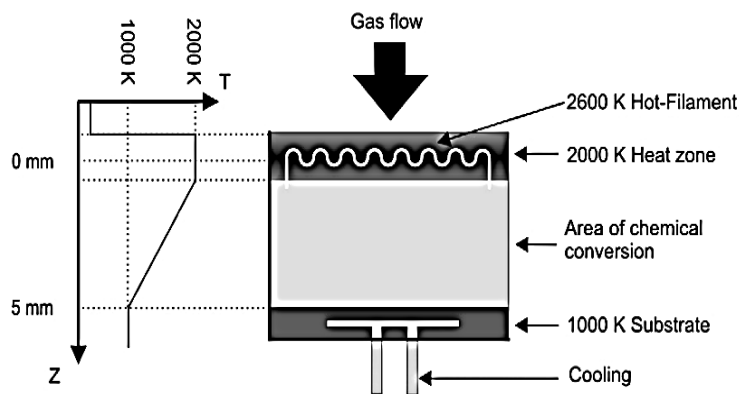


Figura 2 - Representação esquemática da técnica HFCVD, presente na referência [2]

O hidrogénio é fundamental pois desempenha várias funções, tais como, remover as fases de grafite (e outros componentes que não diamante) que se formam na superfície durante a deposição, mantendo as ligações de carbono na superfície do diamante e retirar hidrocarbonetos da superfície deste. Para além do referido anteriormente, os átomos de hidrogénio conseguem ainda suprimir a formação de polímeros ou grandes estruturas em anel, que poderiam vir a depositar-se na superfície. [2]

1.4. Nucleação do Diamante

A nucleação é a fase mais importante pois sem uma boa nucleação não há um bom crescimento. A nucleação é um processo físico, no qual ocorre uma mudança de estado à volta de certos pontos do substrato conhecidos como núcleos. [4,5]

Sempre que realiza uma deposição de diamante num material diferente, recorre-se à técnica de “*seeding*” para promover a nucleação. O “*Seeding*” é um processo que permite enriquecer a superfície do substrato com nanopartículas de diamante, de modo que os produtos dos gases inseridos no reator tenham uma base, a partir da qual iniciam o seu crescimento.

O “*seeding*” pode ser feito a partir de processos físicos como desgaste (abrasão) mecânico, recorrendo ao uso de uma lixa que contenha partículas do material que queremos que cresça, o que é um processo barato, porém, só é aplicável em substratos planos. Desse modo, existem alternativas a este, como a agitação ultrassónica ou imersão. [6]

A agitação ultrassônica consiste na introdução de nanopartículas numa solução aquosa ou numa solução de etanol e recorrendo à utilização de ultrassons é possível aplicar as partículas no substrato, sem que haja danificação do mesmo. [6,7]

Outra possibilidade para enriquecer a superfície do substrato com partículas de diamante é mergulhando (imersão) o mesmo numa suspensão (*dip-coating* em inglês) ou derramando uma quantidade pré-determinada de suspensão sob o substrato. Devido ao seu reduzido tamanho, as nanopartículas aderem à superfície e funcionam como núcleos. [6] É um processo que possibilita uma dispersão de núcleos homogênea o que é necessário para um bom crescimento e melhor para substratos de grande tamanho ou tridimensionais. [8]

Há ainda outras técnicas como BEN (*bias enhanced nucleation*), uma técnica de “*seeding*” que consiste no bombardeamento da superfície, dentro do reator na fase gasosa, com espécies de carbono através da aplicação de uma tensão de polarização negativa ao substrato. [6]

A nucleação do diamante é afetada pela escolha do substrato, maioritariamente por causas de aderência, que por sua vez levam a consequências no crescimento do filme. [4,5] Assegurar que a nucleação é a melhor possível garante uma qualidade de filme elevada, uma vez que esta afeta a taxa de crescimento, a rugosidade e a qualidade geral do filme. [4]

1.5. Crescimento do diamante

Após uma nucleação adequada, acontece a fase de crescimento. Após muitos anos de estudo, conhecem-se os parâmetros que mais podem influenciar o crescimento dos revestimentos de diamante. Entre eles, temos a temperatura de substrato (700°C), o que limita a escolha dos materiais que podem ser utilizados como substrato [5].

No caso particular dos sistemas HFCVD que utilizam metano e hidrogénio há diversos parâmetros que influenciam a morfologia do filme. A razão entre o fluxo de CH₄/H₂ influencia o crescimento de diamante (como descrito previamente na técnica do HFCVD), na medida em que uma razão demasiado elevada leva ao crescimento de grafite e não diamante. [9] Ainda na

razão CH_4/H_2 , o aumento desta, tanto para diamante dopado como não dopado, promove a renucleação fazendo com que o tamanho dos grãos diminua. [10]

O fluxo de árgon é também importante pois, com a variação de pressão do sistema, este aumenta a nucleação secundária, diminuindo o tamanho dos filmes. [10]

A pressão também afeta o filme, mais concretamente o tamanho de grão do diamante. O aumento de pressão leva por norma a um aumento de tamanho de grão. Porém, na presença de árgon (gás que promove a nucleação secundária) o oposto acontece, isto é, o aumento da pressão leva a um menor tamanho de grão do diamante depositado. [10]

No caso da deposição de diamante dopado com boro, o fluxo de boro tem de ser considerado devido à presença de átomos de oxigénio nas moléculas usadas na dopagem, isto é, no óxido de boro. O O_2 é uma molécula que facilmente influencia a taxa de crescimento do diamante, o aumento da quantidade deste leva a um aumento da taxa de crescimento e da molhabilidade do filme. [10]

Por último a distância do filamento ao substrato, vai influenciar a deposição e a homogeneidade dos filmes. Quando a distância é muito curta a deposição é quase local e de elevada espessura; Por seu lado, distâncias superiores levam a uma deposição muito fina e uniforme. [4,10]

Por fim, e como resultado das condições de crescimento, o tamanho dos grãos varia, o que leva à classificação dos revestimentos de diamante como microcristalinos (MCD), nanocristalino (NCD) ou ultrananocristalino (UNCD). [5]

O filme microcristalino apresenta um crescimento colunar e uma qualidade superior em relação aos outros filmes. Já o filme nanocristalino, é caracterizado pela ocorrência de uma renucleação. A renucleação é um processo que ocorre quando o crescimento de um grão é substituído pela renucleação de novos grãos na sua superfície. Este processo pode ser fomentado através do aumento da concentração de CH_4 ou da introdução de árgon. Esta renucleação confere o diminuído tamanho aos grãos que formam o filme. O filme ultrananocristalino é, por sua vez, caracterizado por uma elevada renucleação, o que diminui ainda mais o tamanho dos grãos. Quanto menor o tamanho de grão, maior a quantidade de defeitos. [5]

Filmes microcristalinos são caracterizados por tamanhos de grão entre 1 e 100 μm , os nanocristalinos por grãos com tamanhos até 100 nm e os ultrananocristalinos que apresentam grãos com dimensões entre 3 e 5 nm. [5]

1.6. Dopagem com Boro

Os revestimentos de diamante podem ser não dopados ou dopados, dependendo da sua aplicação. O processo de dopagem consiste na introdução intencional de impurezas no material, mais especificamente, na rede estrutural deste, de modo a alterar ou a melhorar as suas propriedades, podendo, porém, apresentar algumas limitações. [11]

De entre as principais propriedades que é possível alterar com a dopagem destacamos a condutividade elétrica. A dopagem com boro produz filmes com condutividade do tipo-p, com uma condutividade elétrica variável entre isolador ou metálica, o que depende da concentração dos átomos dopantes. O boro age como um aceitador de elétrons e quanto maior a quantidade de dopante, maior o número de estados capazes de receber elétrons, o que conseqüentemente vai aumentar a condutividade do filme. [12]

O processo de dopagem com boro é principalmente realizado com a adição de diborano (B_2H_6) mas muitas vezes, devido a questões de segurança, pode ser realizado através da adição de óxido de boro (i.e. B_2O_3). [10] Contudo, esta segunda via para a dopagem com boro pode originar alterações superficiais na superfície do diamante, nomeadamente mudanças nas terminações dos seus átomos de carbono. É geralmente aceite que a superfície do diamante não dopado, obtido por HFCVD, apresenta predominantemente terminações H, como resultado do ambiente rico em hidrogénio a que o substrato é submetido durante o processo, desde que não sejam utilizados gases contendo oxigénio. Isto é ainda verdade durante a dopagem do diamante com boro, utilizando o diborano. Porém, em alguns processos CVD utilizam-se gases ou substâncias contendo oxigénio tanto na síntese de diamante não dopado (i.e. CO_2) [10] como na dopagem com boro (B_2O_3 dissolvido em etanol) [10]. Conseqüentemente, ocorre alteração da fase gasosa no reator e vamos obter superfícies de diamante parcialmente oxidadas, isto é, terminações contendo

átomos de O, alterando assim as propriedades finais da superfície do mesmo. [10,13]

Os filmes de diamante dopados com boro apresentam propriedades como alta estabilidade química, biocompatibilidade e condutividade elétrica. A dopagem é realizada muitas vezes com o objetivo de melhorar o nível de condução. Porém, estando a trabalhar com sensores biomédicos o aspeto mais vantajoso do uso da dopagem é o de se conseguir a oxidação parcial da superfície de diamante, pois pode complementar o processo de funcionalização (uma vez que, de certo modo, a superfície é parcialmente funcionalizada), processo este que será abordado posteriormente. [1,10,13]

1.7. Funcionalização da superfície

A funcionalização consiste na alteração das ligações químicas (formação de grupos funcionais) da superfície do filme, através da formação/introdução de moléculas recetoras neste, por meios físicos ou químicos. A funcionalização é realizada para possibilitar a imobilização das moléculas alvo. Neste sentido, as moléculas recetoras são “plantadas” com o intuito de atrair e reagir com as moléculas alvo. [1, 14, 16]

As moléculas alvo reagem facilmente com as recetoras e esta interação provoca mudanças nas propriedades do filme, podendo estas ser óticas, elétricas, mecânicas, químicas, etc ... Dependendo do parâmetro em questão, a observação da mudança da propriedade definida é o que indica a presença da molécula alvo. [1, 15, 17]

A forma como a funcionalização é realizada depende fortemente das características físico-químicas da superfície e das moléculas alvo que se pretendem imobilizar. Assim, dependendo da situação em causa, podemos ter a necessidade de aplicar procedimentos físicos, químicos ou até uma combinação dos dois. [1, 18]

Tratamentos com plasma de oxigénio ou amónia, encapsulação do filme, adsorção de surfactantes, oxidação seca e húmida, reações de amidação e silanização, são alguns exemplos de técnicas de funcionalização [1,9]

1.8. Otimização dos parâmetros

O objetivo da dissertação é otimizar os parâmetros do equipamento de HFCVD de modo a obter filmes com a melhor qualidade cristalina, ótica e elétrica. Especialmente as qualidades óticas e elétricas uma vez que são as que mais importam para um biossensor. Os biossensores são constituídos por fibras óticas e esta recebe sinais óticos e elétricos quando a superfície do filme reage com o meio envolvente. Para tal, é necessário otimizar certos parâmetros que influenciam estas propriedades. Esses parâmetros são, a razão de fluxo CH_4/H_2 , a pressão, o fluxo de argon, a distância entre os filamentos e o suporte, o fluxo de boro e a temperatura, tanto do substrato como dos filamentos.

2. Procedimento experimental

2.1. Preparação das amostras

De modo a começar a parte experimental é necessário aplicar uma técnica, denominada “*seeding*”, ao substrato (Wafers de silício de alta resistividade, $50,8 \pm 0,3$ mm, $\langle 100 \rangle \pm 0,5^\circ$, Siegert wafer).

Seguindo métodos físicos, recorrendo a um pano de polimento, foi feito o “*seeding*” das amostras utilizando um pó de diamante microcristalino (0,5 – 1 μm , Diamecânica). O “*seeding*” consiste no polimento uniforme dos wafers de silício durante aproximadamente vinte minutos. Estando esta fase completa, as amostras são colocadas durante um minuto nos ultrassons (isto é feito três vezes, ou seja, três minutos no total) com a finalidade de remover excesso de pó de diamante e impurezas que tenham aderido à superfície do substrato de Si.

2.2. Deposição e dopagem

Após a aplicação do “*seeding*”, segue-se o processo de deposição dos revestimentos de diamante de acordo com os parâmetros apresentados na tabela 1. Os valores da tabela 1 foram escolhidos tendo em conta deposições realizados previamente no laboratório conjuntamente com a literatura presente na referência [10]. Tendo em conta esses dois aspetos, concluiu-se que os parâmetros da tabela 1 são os que potenciam a formação de revestimentos de diamante com elevada pureza cristalina. A tabela 1 é uma matriz de Taguchi L_9 que apresenta os fatores importantes para a formação e crescimento de filmes de diamante.

	Ch4/H2 (%)	P (mbar)	Boro	Argon (sscm)
1	3,0	30,0	15,0	10,0
2	3,0	50,0	25,0	15,0
3	3,0	100,0	50,0	20,0
4	3,5	30,0	50,0	15,0
5	3,5	50,0	15,0	20,0
6	3,5	100,0	25,0	10,0
7	4,0	30,0	25,0	20,0
8	4,0	50,0	50,0	10,0
9	4,0	100,0	15,0	15,0

Tabela 1- Matriz de Taguchi L9

O crescimento do filme de diamante foi realizado utilizando uma mistura de metano, hidrogénio, árgon, etanol e óxido de boro em regime de crescimento microcristalino. Isto foi realizado pela técnica de HFCVD (Hot filament chemical vapor deposition), mantendo uma distância fixa entre os filamentos (tungsténio) e o substrato de cerca de 5 mm como é demonstrado pela figura 3, figura esta que apresenta a configuração utilizada na deposição.

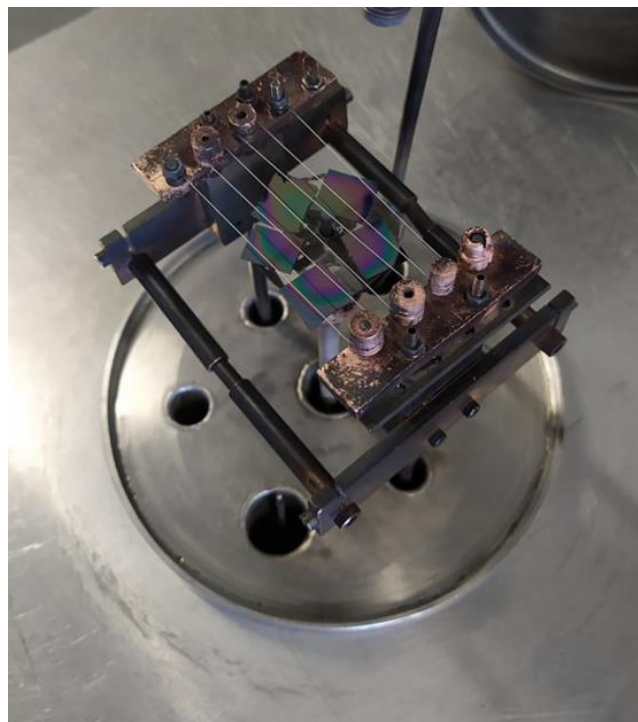


Figura 3 - Configuração do sistema utilizado na deposição por HFCVD

O último passo do procedimento experimental consiste na preparação das amostras para a espectroscopia de infravermelho, UV e Vis. Para tal foi realizado um processo denominado “*etching*”, processo esse que consiste na junção de ácido nítrico e ácido fluorídrico em partes iguais (1 ml), de modo a fazer um ataque localizado ao silício, no centro da amostra, como representado na figura 4. Este processo expõe apenas o filme, podendo este ser posteriormente analisado em termos de transmitância.

Por fim, as amostras foram analisadas utilizando um equipamento para medições elétricas (figura 5), presente no laboratório com o intuito de analisar a resistência elétrica das amostras utilizando dois pontos de contacto, evitando as extremidades da amostra.

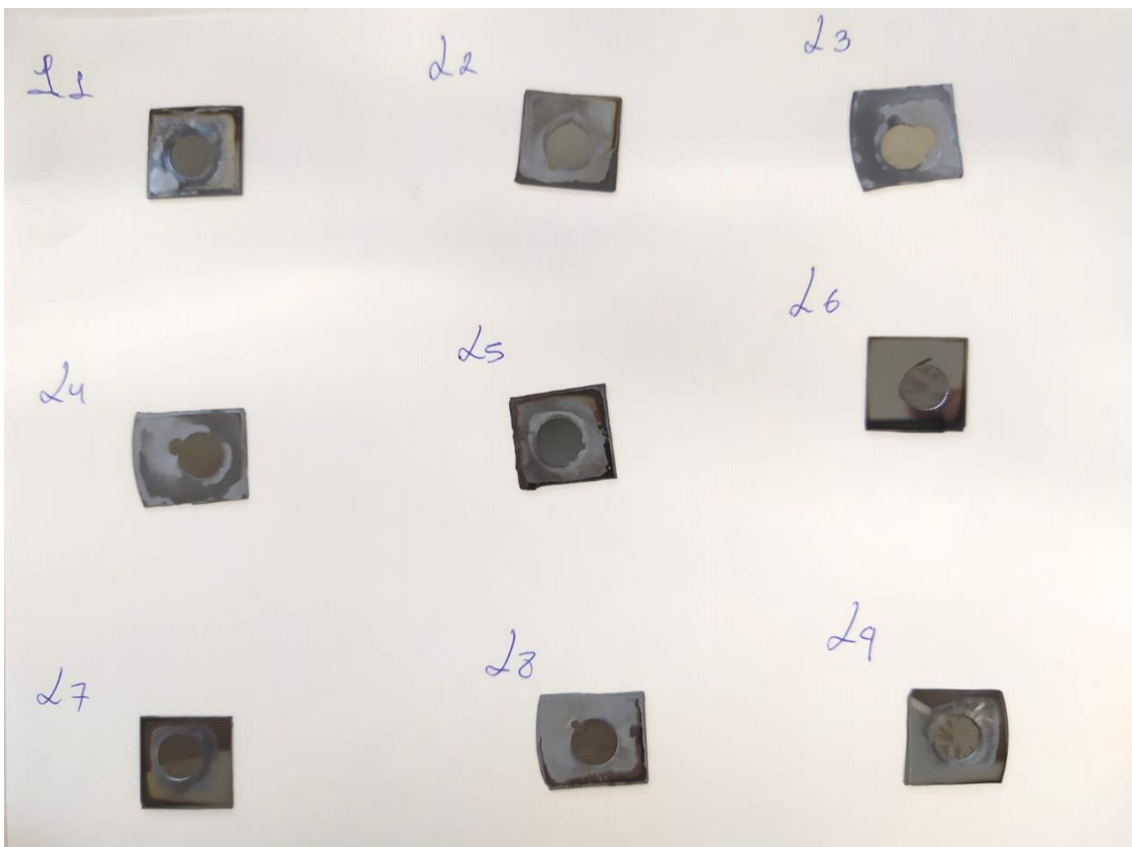


Figura 4 - Amostras pós "etching"

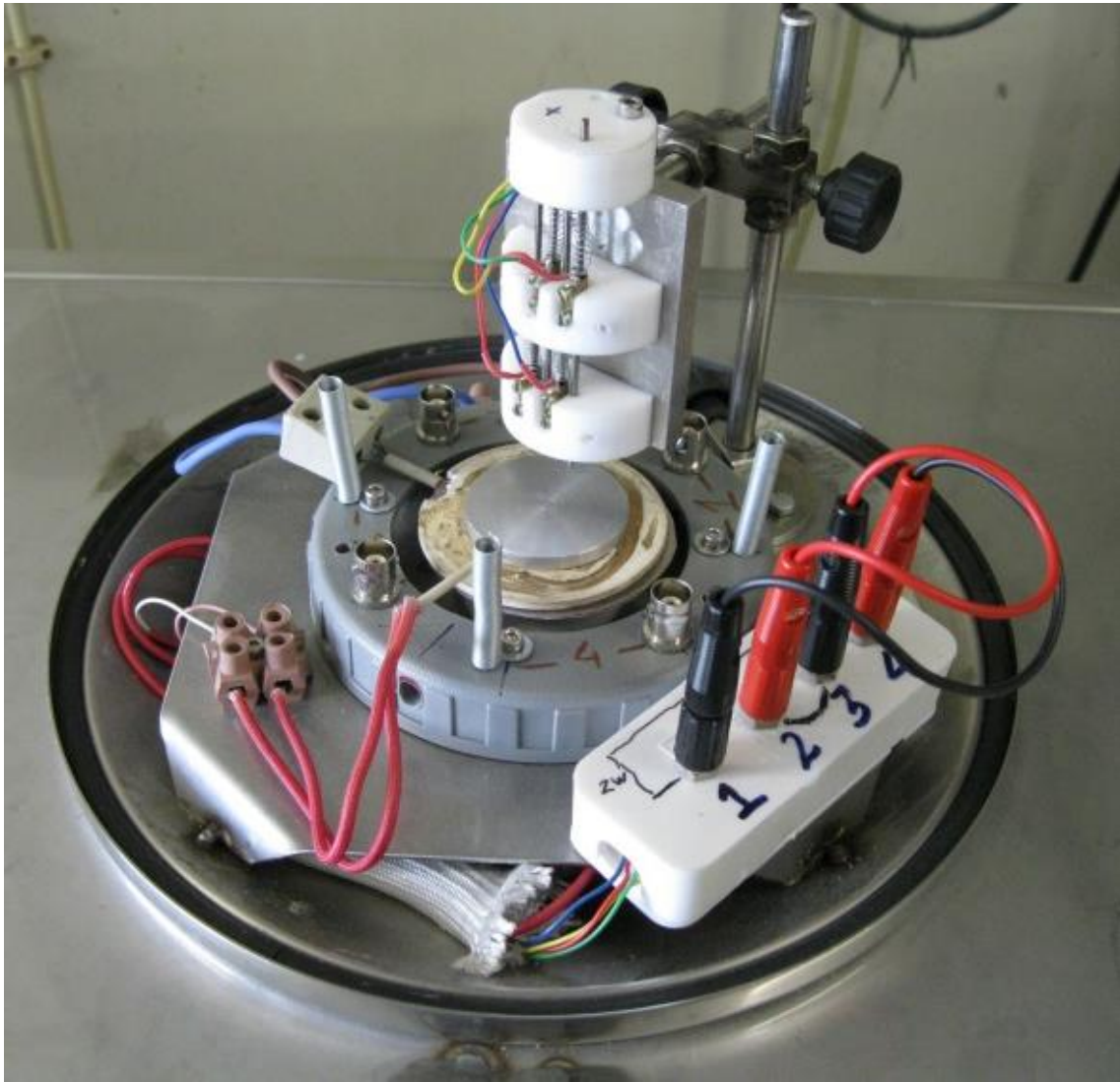


Figura 5 - Equipamento de medições elétricas até quatro pontos de contacto

2.3. Caracterização

As amostras que seguiram para caracterização foram analisadas recorrendo à microscopia eletrónica de varrimento (SEM), (Hitachi, S-4100, RONTEC) de modo a obter resultados sobre a morfologia dos filmes e da taxa de crescimento do mesmo. Em relação ao crescimento do filme, tendo em conta a escala da imagem posteriormente obtida por microscopia eletrónica de varrimento e o tempo de deposição (3 horas), foi possível calcular a taxa de crescimento de cada amostras.

Foi utilizada a espectroscopia de Raman (Jobin Yuon (Horiba) modelo HR800) para identificar a cristalinidade do filme de diamante e a incorporação de fases não-diamante. Esta é uma análise que consiste na incidência de um laser na amostra, o que vai fazer com que esta liberte fotões com uma energia característica. Estes fotões são captados e a avaliação da energia dos mesmos permite saber as diferentes substâncias compreendidas no material.

A qualidade cristalina do diamante está diretamente relacionada com a largura a meia altura (w) da emissão a 1332 cm^{-1} e a figura de mérito (FOM) (eq.1). O primeiro parâmetro pode ser obtido diretamente do software no qual se realizou a construção dos gráficos (NGSLabSpec), já o segundo parâmetro, pode ser obtido calculando as áreas de emissão 1332 cm^{-1} e de todo o espectro obtido de acordo com a equação 1.

$$FOM = \left(\frac{ID}{ID+IC} \right) * 100 \quad (\text{eq.1})$$

Legenda:

ID = Área integrada do pico do diamante

IC = Área integrada do espectro com exceção do pico de diamante

Foi realizado DRX (Panalytical Xpert Pro3, copper tube) para saber mais sobre a cristalinidade a partir dos planos cristalográficos presentes no filme.

Os espectros DRX podem fornecer informação relativamente ao tamanho médio dos cristais que compõem o filme. O software utilizado para a construção dos gráficos do DRX permite também fazer um estudo dos picos, dando diretamente parâmetros como intensidade, posição e FWHM (*“full width at half maximum”*). O FWHM e a posição do pico (2θ) são os dados usados para calcular o tamanho médio dos picos com determinada direção, recorrendo à equação de Scherrer. (eq. 2)

$$FWHM = \frac{k \times \lambda}{D \times \cos(\theta)} \times \frac{180^\circ}{\pi} \quad (\text{eq. 2})$$

Legenda:

$k = 0,94 \text{ nm}$

$\lambda = 0,154 \text{ nm}$

$D =$ Tamanho médio dos cristais

Foi feito, também, perfilometria 3D (Sensofar S neox, 3D Optical Profiler) com o objetivo de conhecer a rugosidade do filme. Foi realizada a espectroscopia UV/Vis e a espectroscopia de infravermelho (AQ6373B Visible Wavelength Optical Spectrum Analyzer 350-1200nm) para se estudar a transmitância ótica dos filmes produzidos. Por fim, foi medida a resistência elétrica dos filmes à temperatura ambiente, utilizando o equipamento representado na figura 5, utilizando dois pontos de contacto. Os resultados desta medição permitiram avaliar a eficácia do processo de dopagem dos revestimentos de diamante, com o elemento boro.

Vale a pena destacar que os dados obtidos aquando da espectroscopia de infravermelho foram analisados em decibéis (dB) sendo que um dB é uma unidade que expressa as diferenças relativas na intensidade do sinal e se calcula através da equação 3. [19]

$$dB = 10 * \log_{10} \left(\frac{P1}{P2} \right) \quad (\text{eq. 3})$$

3. Resultados e discussão

3.1. Análise microestrutural

3.1.1. SEM

A caracterização SEM realizada nas amostras obtidas permitiu contruir a figura 5 e a figura 6, sendo que a figura 5 representa a vista superior dos filmes de diamante e a figura 6 representa a vista em “cross-section”. As figuras 6 e 7 mostram que todas as amostras apresentam uma microestrutura tipicamente microcristalina (MCD) com significativas alterações no tamanho de grão e espessura. A amostra L3 é a que apresenta menor espessura e, conseqüentemente, menor taxa de crescimento (0,60 $\mu\text{m}/\text{h}$). Além disso, o seu revestimento não é contínuo como é comprovado pela observação de buracos na superfície (figura 6). Em amostras MCD, o crescimento do filme é tipicamente colunar pelo que se espera a formação rápida de um filme uniforme quando a densidade de nucleação é elevada. [5] Já o crescimento de filmes uniformes, mais finos, implica a necessidade de se criar ainda maior densidade de nucleação do diamante no substrato. Assim, qualquer problema com o processo de “seeding” pode refletir-se em deficiente nucleação e a um crescimento não-uniforme do revestimento juntamente com o aparecimento de buracos.

Assim sendo, de modo a melhorar a baixa taxa de crescimento na amostra L3, comparativamente às restantes amostras, deveria ter sido melhorado, para esta amostra, o processo de “seeding” de modo a poder-se obter um filme fino uniforme e sem buracos. O mesmo acontece na amostra L5. Mesmo sendo menos notável, esta amostra apresenta também alguns buracos, o que pode ser devido à sua taxa de crescimento também pequena (1,01 $\mu\text{m}/\text{h}$). As outras amostras apresentam um filme contínuo, sem interrupções, sendo a amostra L2 a que apresenta maior taxa de crescimento, estando esta nos 2,85 $\mu\text{m}/\text{h}$.

Através da figura 6, observa-se que algumas amostras apresentam uma separação entre o filme e o substrato, nomeadamente as amostras L4, L5 e L9. Isto pode acontecer devido a alguns fatores. Primeiramente a face do substrato em que o filme foi depositado é polida. A maioria da rugosidade presente é resultante do processo de “seeding”, o qual pode não ter sido suficiente para que haja um número considerável de pontos de ligação entre o filme e o substrato,

isto é, os núcleos, uma vez que é um processo manual. Pode ser ainda o resultado de tensões aquando do corte das amostras, necessária para a caracterização SEM à secção lateral da amostra.

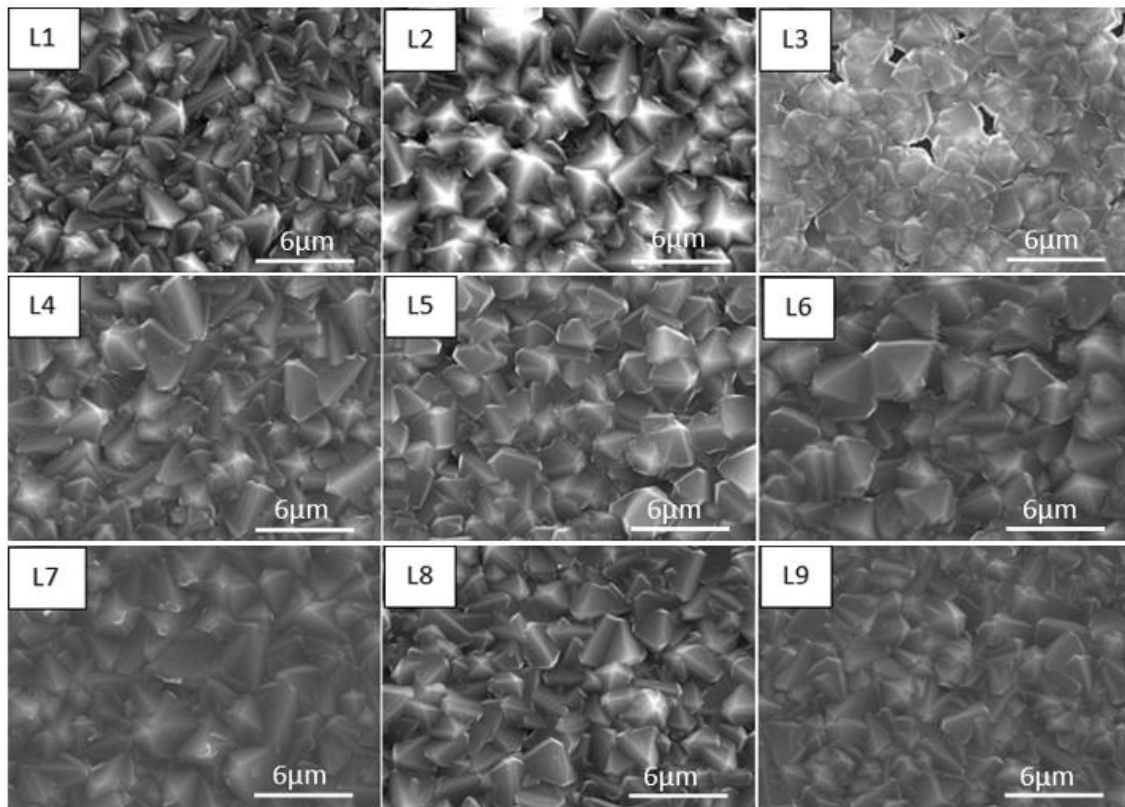


Figura 6 - Vista superior dos filmes de diamante, depositados por HFCVD

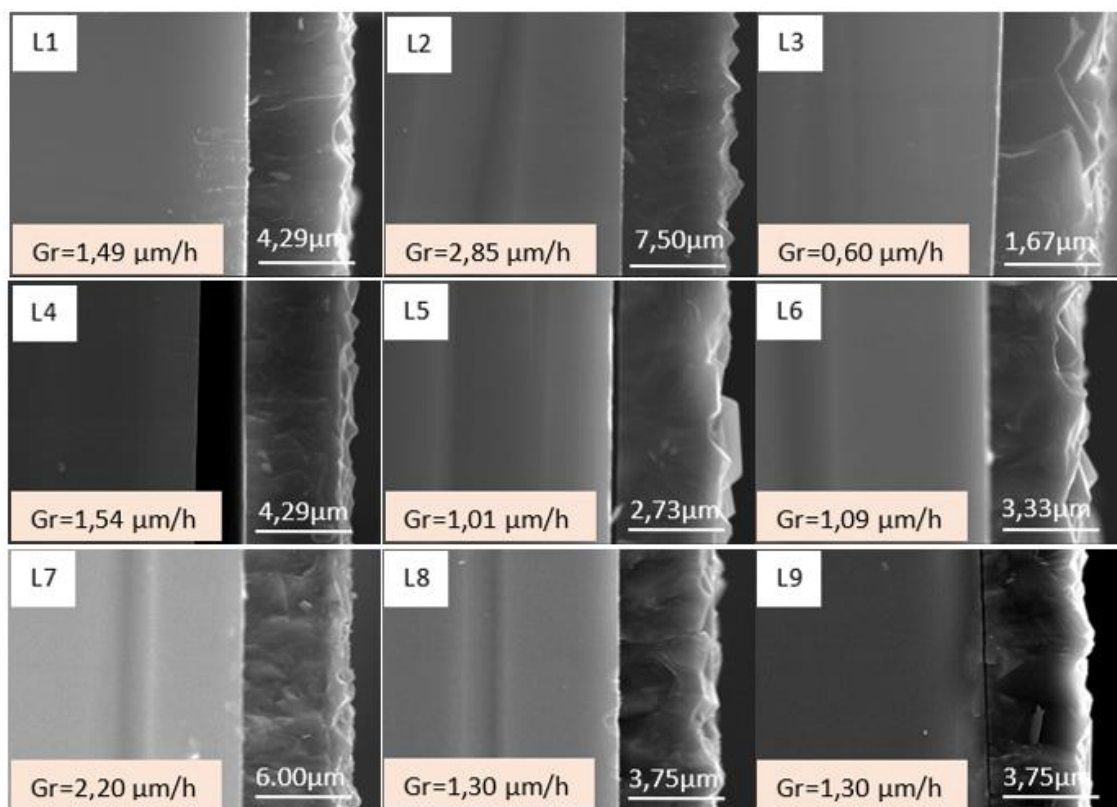


Figura 7 - Vista lateral dos filmes de diamante, depositados por HFCVD

A taxa de crescimento pode apenas ser relacionada aos parâmetros utilizados para a deposição de cada filme, isto é, a razão entre H₂ e CH₄, a pressão, a quantidade de árgon e a quantidade de boro. Tendo em conta a literatura utilizada como auxílio para a realização da introdução, a taxa de crescimento varia da seguinte forma com os parâmetros utilizados:

Um aumento da razão CH₄/H₂ leva a uma diminuição do tamanho de grão, uma vez que o aumento desta razão promove a renucleação.

O aumento da pressão, por norma, leva a um aumento do tamanho de grão [20]. Contudo, quando se acrescenta o gás árgon (que promove a nucleação secundária) à mistura de gases, ocorre o oposto, isto é, o aumento da pressão leva a uma menor taxa de crescimento.

Como descrito anteriormente, o árgon promove nucleação secundária, logo o aumento da quantidade deste elemento leva a um menor tamanho de grão.

Por fim, o boro, neste caso o óxido de boro diluído em etanol, é o único parâmetro que promove um aumento da taxa de crescimento devido à presença de O₂, molécula que influencia a taxa de crescimento. [20-22]

De modo a completar a análise construiu-se o gráfico de Taguchi representado na figura 8, no qual se observa o efeito dos parâmetros experimentais (fatores) na taxa de crescimento do revestimento de diamante. Estes fatores são a razão CH₄/H₂, a pressão, a percentagem de fluxo de boro e o fluxo de argon.

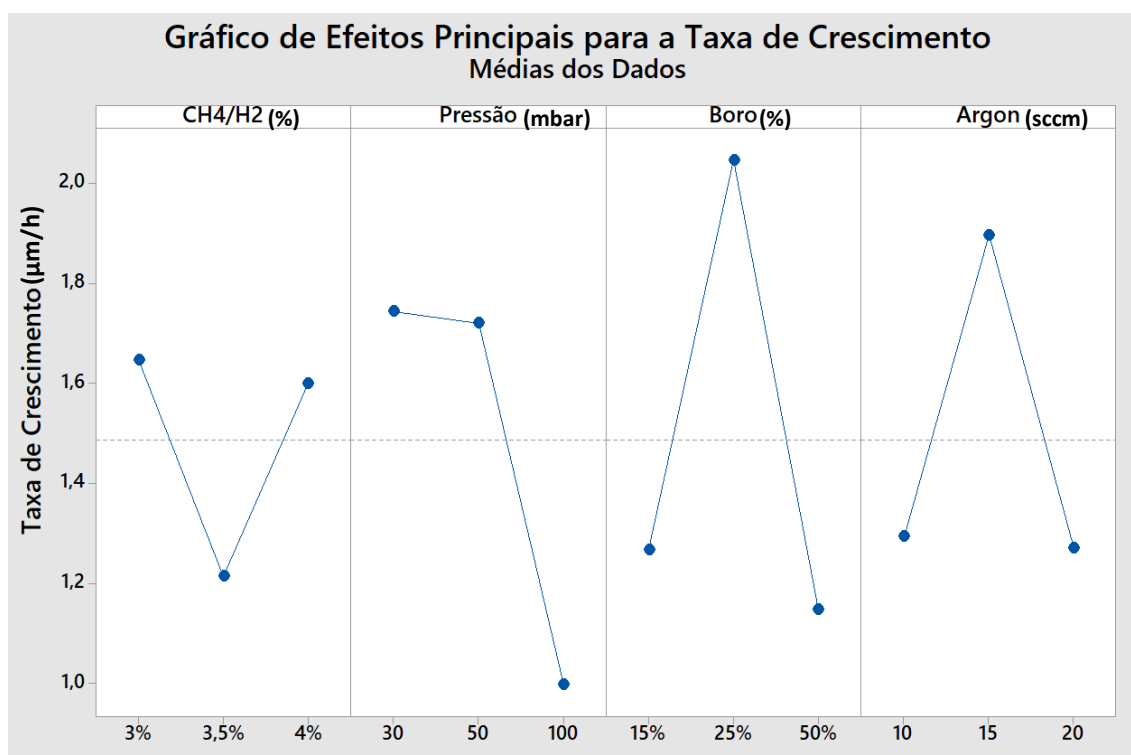


Figura 8 - Gráfico de Taguchi referente à taxa de crescimento do filme de diamante

A realização deste trabalho tem como objetivo a obtenção de um filme de diamante microcristalino com uma elevada taxa de crescimento, permitindo assim que a formação do mesmo seja realizada no menor intervalo de tempo possível. De todos os fatores estudados, conclui-se que a razão de CH₄/H₂ utilizada é a que tem menor influência na taxa de crescimento dos filmes, enquanto a pressão e o fluxo de boro são os parâmetros que mais impacto têm na espessura final das amostras. É observável, através da figura 8 que para obter esse filme, as melhores quantidades são 3% para o CH₄/H₂, 30 mbar para a pressão, 25% para o boro e 15% para o argon.

Embora facilmente observável através da figura 8, estes valores são ainda mais evidentes quando se observa os resultados da amostra L2, a amostra com a maior taxa de crescimento, taxa esta de 2,85 $\mu\text{m}/\text{h}$. Recorrendo à tabela 1 conclui-se que a amostra L2 foi realizada utilizando três das quatro quantidades mencionada previamente, sendo a pressão a única exceção. Outra amostra que também reflete a importância das quantidades em discussão é a amostra L3, o exato oposto da amostra L2, ou seja, a amostra que apresenta menor taxa de crescimento (0.60 $\mu\text{m}/\text{h}$). A amostra L3 foi obtida com parâmetros, que segundo a figura 7, promovem uma baixa taxa de crescimento e é isso que se observa. Embora uma baixa quantidade de CH_4/H_2 promova o aumento da taxa de crescimento, os restantes fatores vão contra esse crescimento, justificando os resultados observados na L3 e assim acontece com as restantes amostras. A L5 apresenta, assim como a L3, lacunas na sua microestrutura, devido em parte ao insuficiente crescimento do grão em determinado plano. A L7, por sua vez, destaca-se por apresentar, também, uma alta taxa de crescimento. A forma mais simples de analisar a L5 e o porque desta apresentar estas características é comparando os valores dos parâmetros utilizados aos valores dos parâmetros utilizados na amostra L3. Rapidamente se observa, que embora os valores sejam diferentes, os resultados obtidos, segundo a figura 7, são bem semelhantes, em ambos os casos, há apenas um parâmetro que promove o aumento da taxa de crescimento.

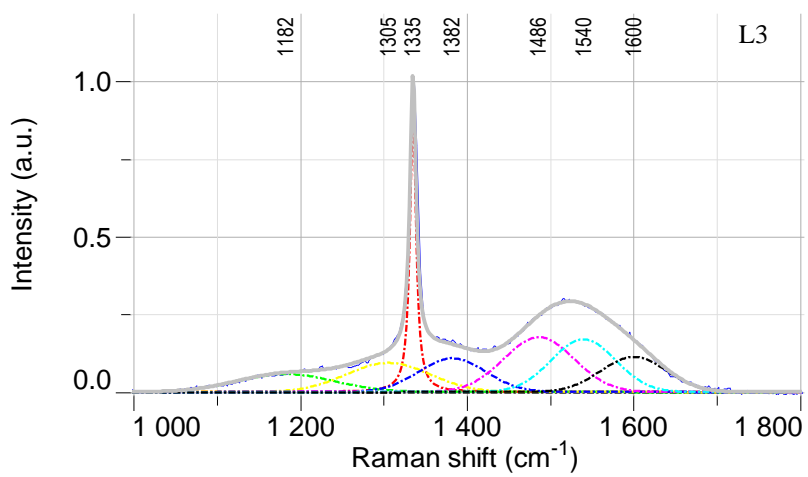
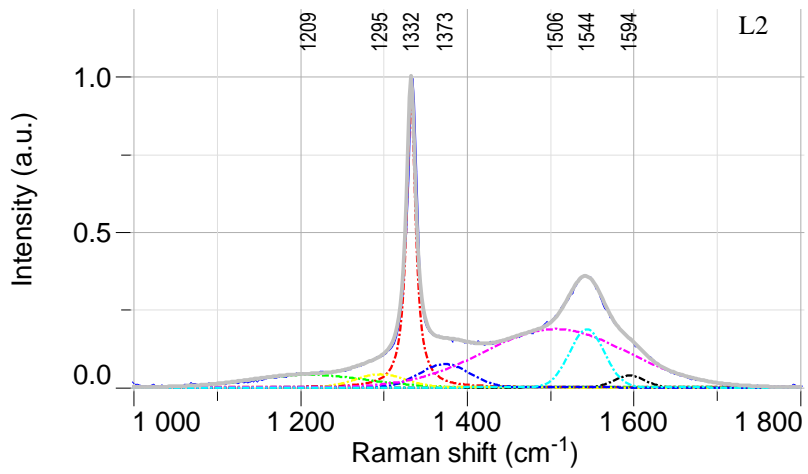
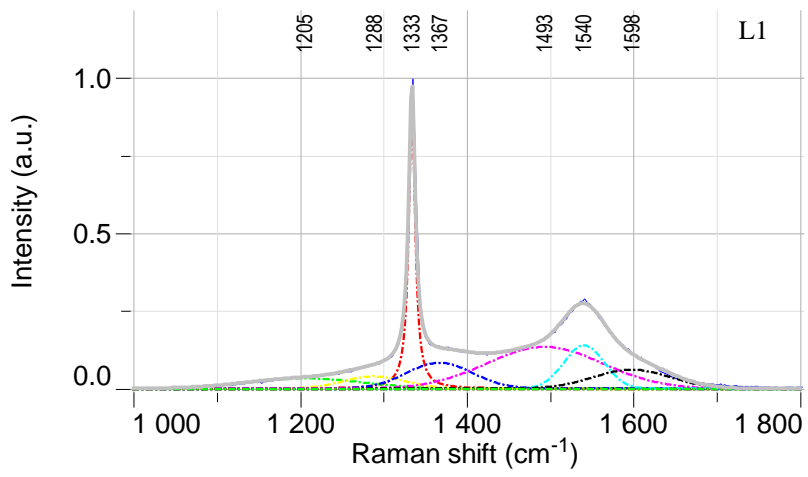
Concluindo a análise da figura 8 é possível afirmar que a combinação de menores valores de pressão (30 mbar) com fluxos intermédios de boro e de argon (25% e 15 sccm, respetivamente) levam à formação de maiores taxas de crescimento para diamante MCD.

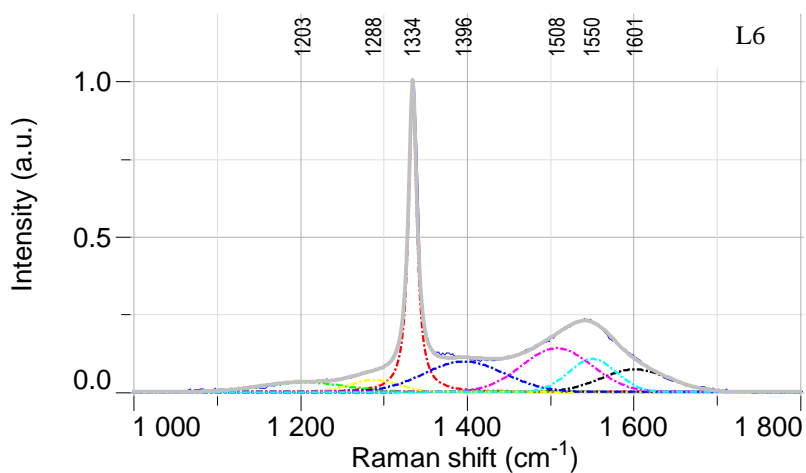
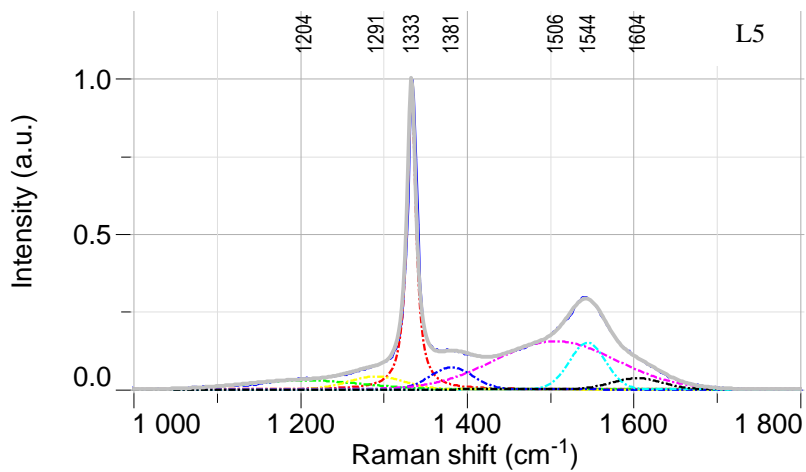
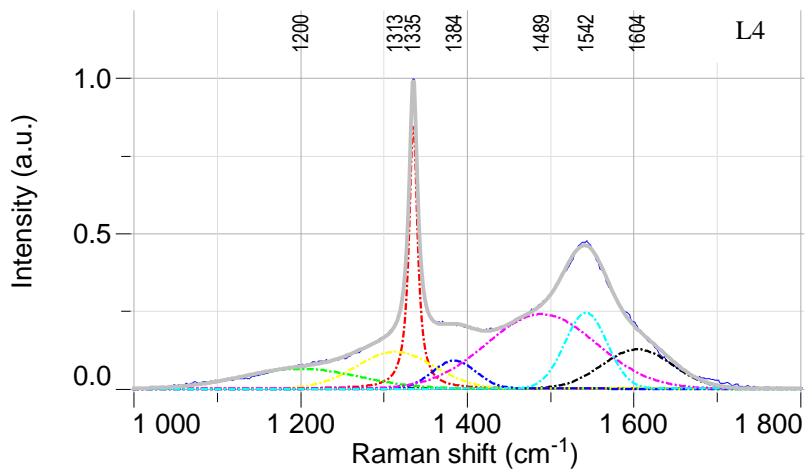
3.1.2. Espetroscopia de Raman

A análise de Raman é realizada com o objetivo de identificar e avaliar a qualidade cristalina do material.

Os espectros de Raman obtidos foram normalizados e ajustados de acordo com a literatura [23] e encontram-se representados na figura 9. Em todas as amostras, os respectivos espectros de Raman são dominados por duas grandes bandas, uma a aproximadamente 1332 cm^{-1} referente ao diamante e uma a aproximadamente 1540 cm^{-1} referente à banda G da grafite. São ainda observadas duas outras bandas, uma a aproximadamente 1382 cm^{-1} referente à banda D da grafite (desordenado) e outra a cerca de 1500 cm^{-1} normalmente associada à incorporação de cadeias de TPA [23]. Para um ajuste mais correto dos espectros ainda se consideram três outras bandas a $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1290\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$. [24-28]

De acordo com a finalidade do filme analisado, é esperado que se observe uma banda intensa e estreita aos 1332 cm^{-1} uma vez que isso indica que o filme apresenta uma elevada cristalinidade para o diamante. Por outro lado, pretende-se obter uma banda a 1540 cm^{-1} de fraca intensidade pois quanto menor for a área dessa banda, menos grafite está presente na amostra. É difícil impedir que haja grafite presente na amostra tendo em conta a forma como o HFCVD é realizado.





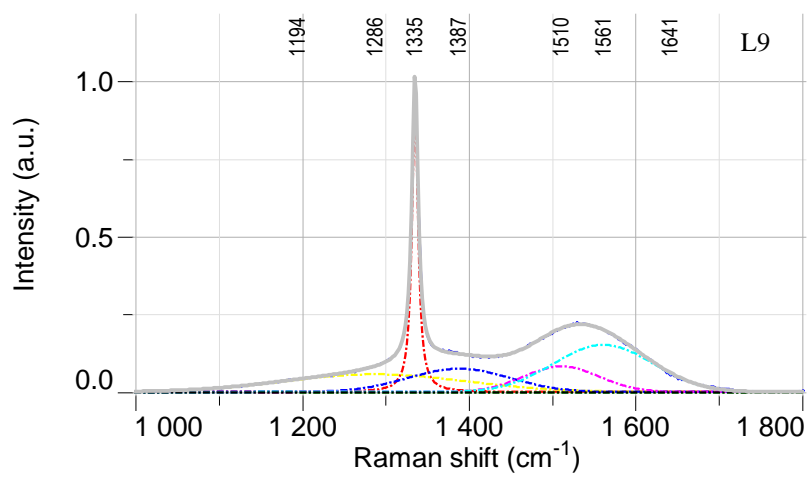
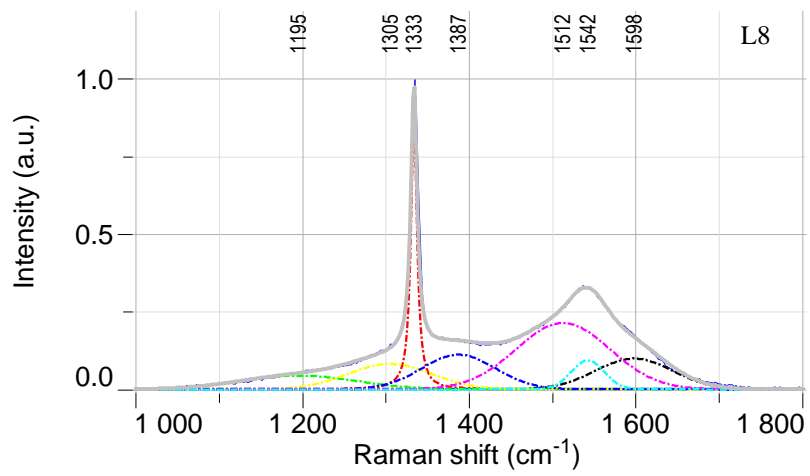
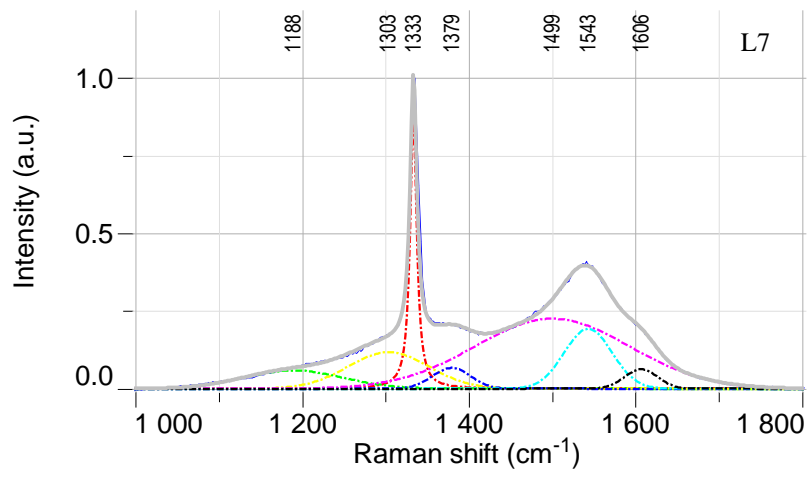


Figura 9 - Gráficos de Raman dos diferentes filmes depositados

Analisando os gráficos da figura 9, é possível observar que em dois casos específicos, L3 e L9, a banda da grafite é mais larga, o que significa maior dispersão no sinal da grafite, ou seja, menor cristalinidade comparativamente às restantes amostras. Contudo, uma análise mais pormenorizada entre cada uma das amostras torna-se complicada e imprecisa. Assim, em alternativa, recorre-se aos valores calculados para o FOM, parâmetro este que é depois comparado com a largura a meia altura (W) da linha 1332 cm^{-1} (tabela 2), uma vez que ambos são fatores que caracterizam a qualidade cristalina do revestimento.

Por norma quanto menor for o valor de W, mais elevada é a cristalinidade do revestimento de diamante o que se traduz por uma superior qualidade do diamante. Por sua vez, valores inferiores a 100 para a FOM indicam a incorporação de fases de carbono que não são de diamante. Ou seja, quanto menor a FOM, maior é a incorporação de impurezas na amostra (com a consequente diminuição da pureza cristalina do diamante). Poder-se-ia então concluir que estes dois parâmetros (FOM e W) estivessem correlacionados no sentido de quanto maior for a FOM, menor o valor de W. Contudo, analisando a tabela 2, vemos que isso não acontece. Por exemplo, a FOM para as amostras L2,L3,L4,L5 e L6 é bastante semelhante, mas o valor de W é consideravelmente diferente. A razão desta discrepância pode estar nas condições de deposição utilizadas que afetam tanto o tamanho de grão como a incorporação de fases não-diamante durante o processo de nucleação e nos estágios iniciais da formação do revestimento. Assim, procedeu-se a análise de Taguchi, à semelhança do que foi feito na caracterização SEM, tendo sido estudado o efeito dos diferentes fatores e níveis no valor da FOM e na W (figura 10 e 11).

	FOM	W
L1	9	18
L2	13	22
L3	12	13
L4	12	14
L5	13	26
L6	12	27
L7	10	12
L8	9	14
L9	9	18

Tabela 2 - Dados da figura de mérito e da largura a meia altura dos gráficos de Raman

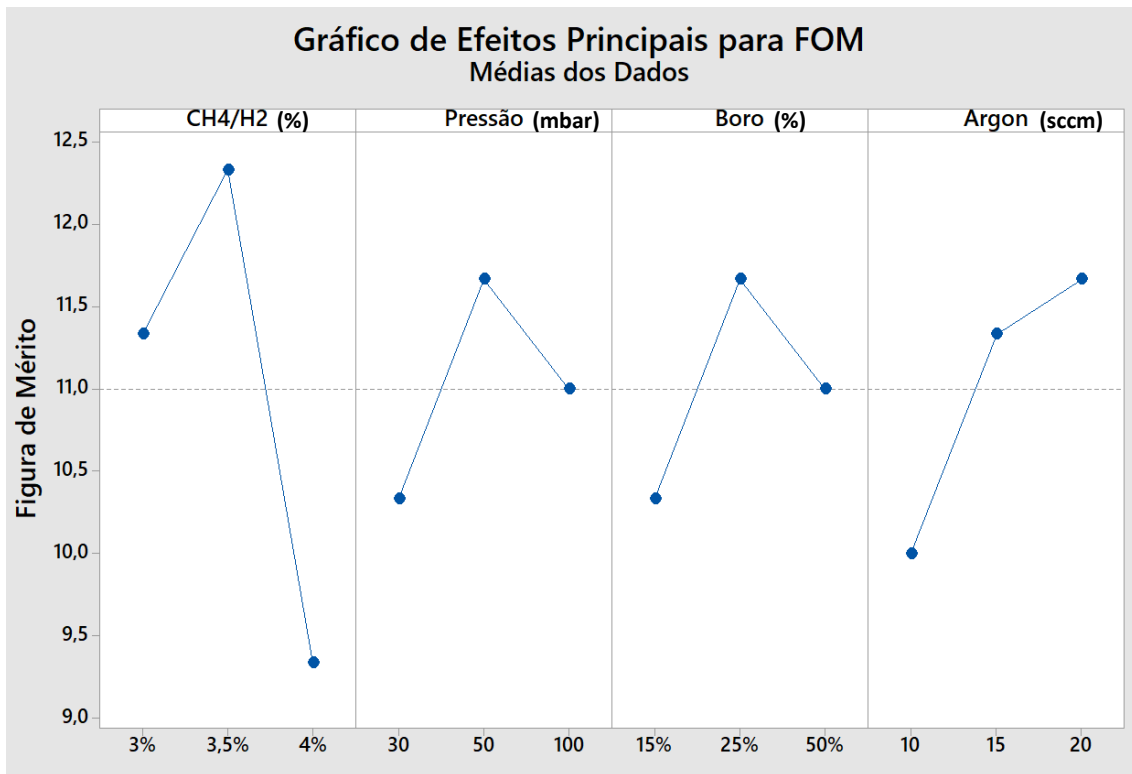


Figura 10 - Gráfico de Taguchi em função da Figura de Mérito

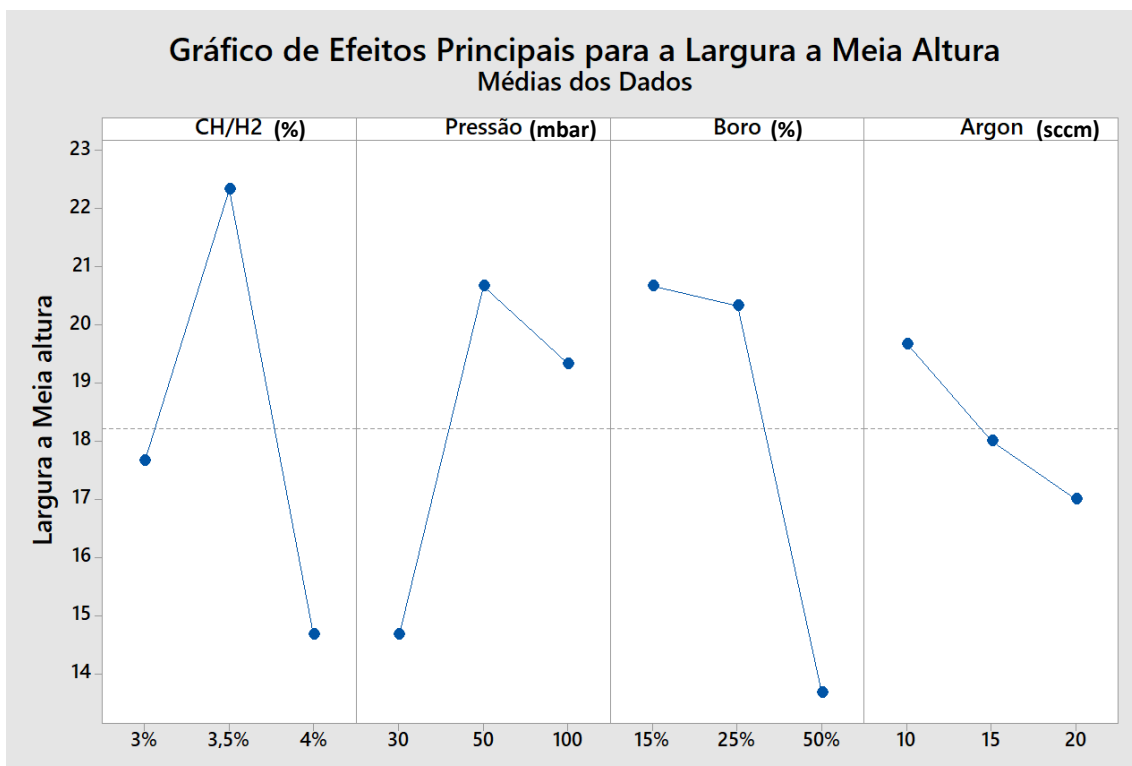
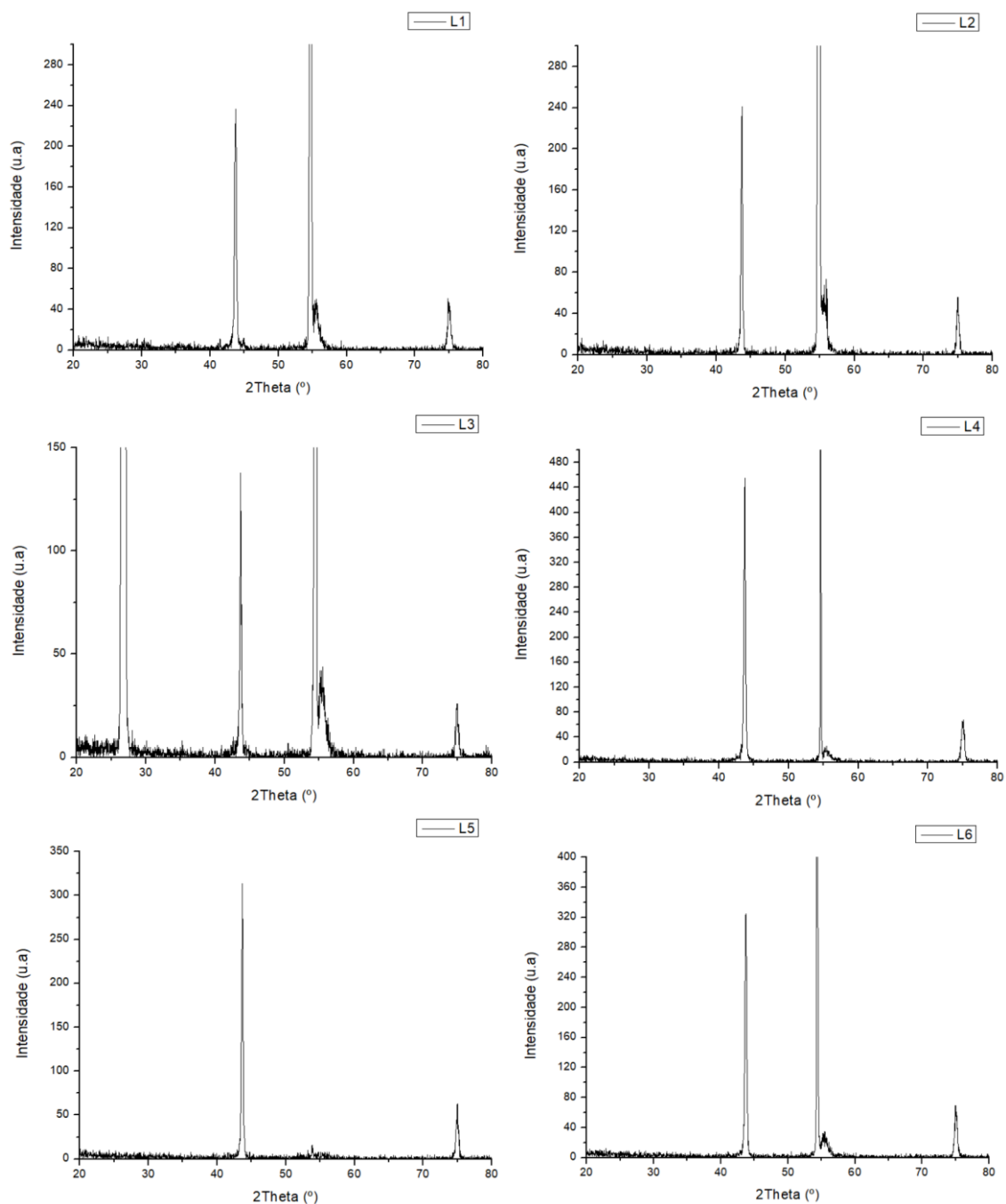


Figura 11 - Gráfico de Taguchi em função da largura a meia altura

Analisando o gráfico da figura 10, observamos que os valores mais altos para a FOM são conseguidos para CH₄/H₂ de 3,5%, 50 mbar de pressão, 25% de fluxo de boro e 20 sccm de árgon. Já na figura 11, o menor valor de W é obtido utilizando 4% de CH₄/H₂, 30 mbar de pressão, 50% de fluxo de boro e 20 sccm de árgon. Conclui-se assim, que dependendo dos parâmetros utilizados podemos controlar a cristalinidade do revestimento de diamante e a incorporação de outras fases de carbono. Além disso, para revestimentos finos, temos sempre que considerar a influência nos parâmetros FOM e W dos estágios da nucleação e início do crescimento do diamante quando se formam muitos defeitos e zonas vazias, juntamente com a inclusão de fases grafiticas e de carbono amorfo. Em suma, para o conjunto de nove amostras produzidas podemos concluir que as que apresentam maior cristalinidade do diamante são as L3, L4, L7 e L8. Relativamente à incorporação de defeitos e de fases de carbono não-diamante todas as amostras apresentam sensivelmente a mesma FOM.

3.1.3. DRX

Os difratogramas DRX típicos das amostras obtidas encontram-se apresentados na figura 12. Será também apresentado um gráfico onde será fácil observar o comportamento de todos os gráficos simultaneamente, a figura 13.



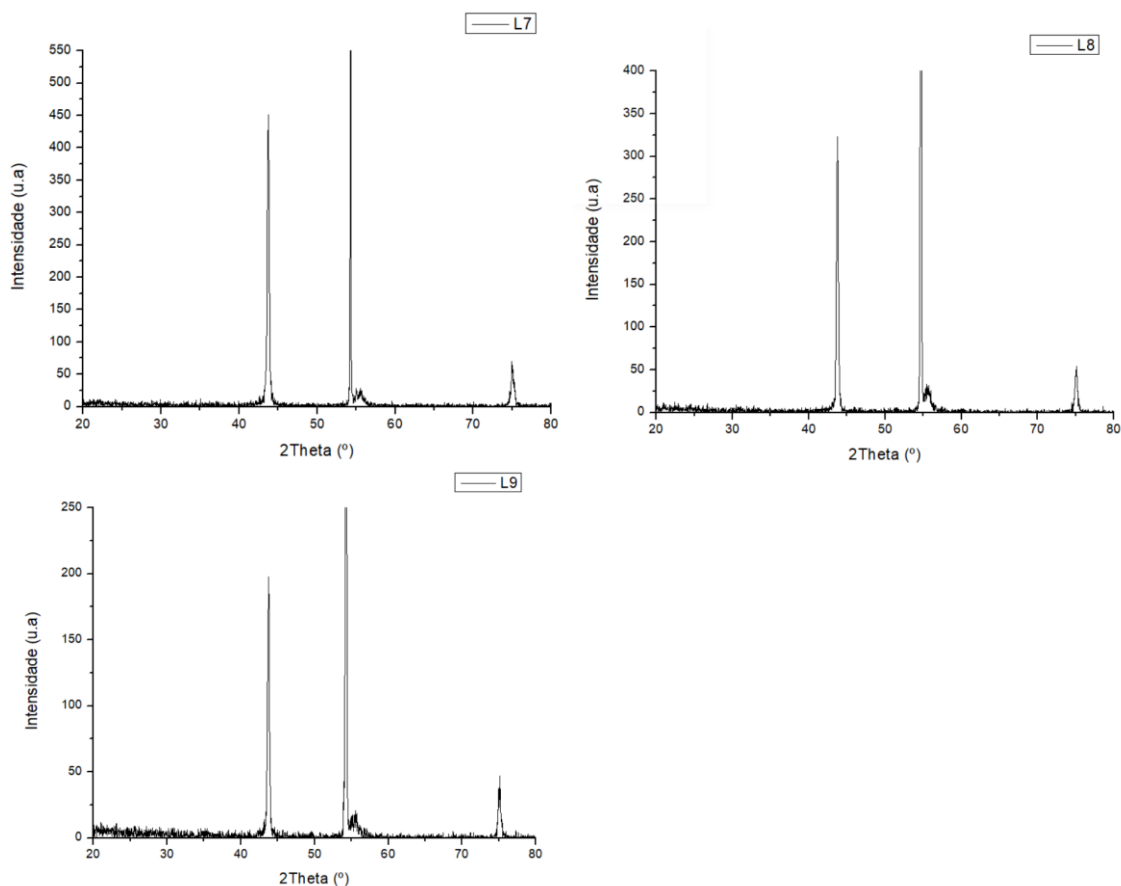


Figura 12 - Gráficos de DRX

Cada gráfico, apresenta três picos, com exceção das amostras L3 e L5. O primeiro pico ocorre para um 2θ de 43° , aproximadamente, e refere-se à direção cristalográfica [111] do diamante monocristalino. O segundo pico é referente à direção de crescimento [220], igualmente do diamante monocristalino, para um valor de 2θ de aproximadamente 75° . Para além destes picos característicos do diamante que aparecem em todas as amostras, observamos dois outros picos bem definidos e intensos a 27° e 55° . De acordo com a base de dados disponibilizada pelo sistema DRX, estes dois picos estão associados ao silício monocristalino. A presença destes picos de Si nos difratogramas dos nossos revestimentos de diamante é justificada pela utilização de substratos de Si como suporte físico. Pelo facto destes dois picos de Si serem mais intensos na amostra L3 e quando comparados aos picos do diamante, pode ser justificado pela menor espessura deste revestimento. De

facto, mesmo utilizando a técnica DRX na configuração ângulo rasante, filmes muito finos podem possibilitar a interação do feixe com o substrato.

No gráfico DRX da figura 13 destacam-se os dois picos do diamante para todas as amostras obtidas.

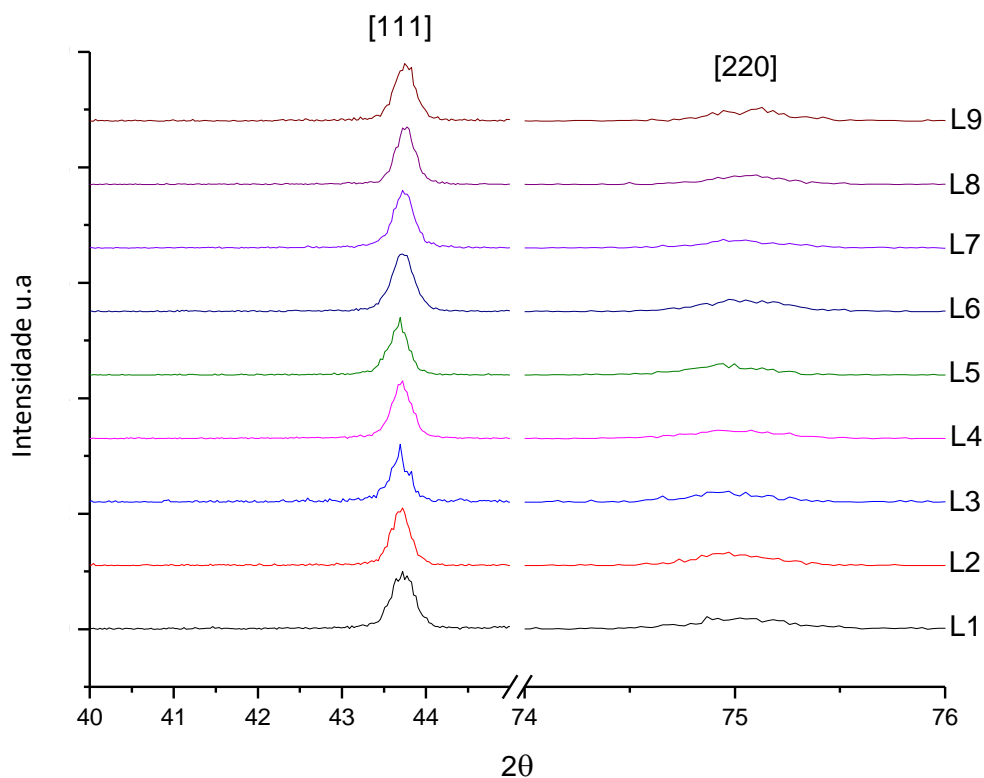


Figura 13 - Gráficos de DRX com os picos do silício cortados para uma melhor análise

Há dois tipos de materiais, materiais isotrópicos e materiais texturizados. Um material isotrópico é um material que apresenta as mesmas propriedades em todas as direções e num estado natural isto é impossível. Na natureza todos os tipos de materiais apresentam algum tipo de textura. O filme preparado para este trabalho não é diferente. Uma vez que o filme é constituído por diamante policristalino, é esperado que nos gráficos se observem duas ou mais orientações e como podemos ver pela figura 9 é exatamente isso que acontece. Os cristais crescem em duas direções diferentes, [111] e [220] o que corresponde com a literatura. [29]

Utilizando o DRX, é possível dizer se há orientação preferencial dos cristais ou não e caso haja, qual é essa orientação.

Há duas formas de determinar qual das orientações é predominante. Simplesmente olhando para o gráfico e fazer uma comparação da intensidade dos picos ou fazendo uma relação empírica em relação aos picos. Olhando simplesmente para a figura 13, pode-se concluir que a orientação preferencial dos filmes é [111]. Devido à insuficiência de dados não é possível aplicar a fórmula do coeficiente de textura, porém determinou-se um parâmetro Q que não é mais do que o quociente entre as áreas integradas dos picos [111] e [220]. Os resultados podem ser observados na tabela 3 e com o uso do mesmo parâmetro Q procedeu-se à análise Taguchi e contruiu-se os gráficos da figura 13.

Q	
L1	3,8
L2	3,2
L3	3,6
L4	4,3
L5	3,6
L6	3,8
L7	5,3
L8	4,7
L9	4,1

Tabela 3 - Valores obtidos da razão Q

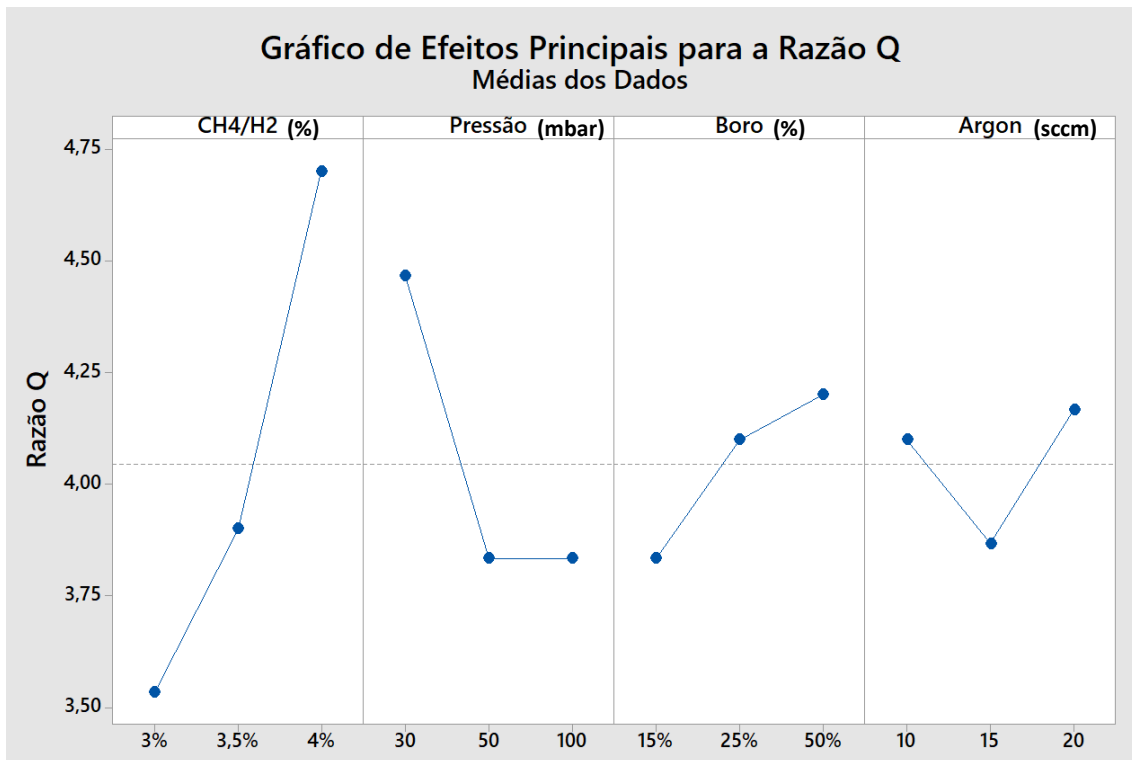


Figura 14 - Gráfico de Taguchi para a Razão Q

Segundo a figura 14, conclui-se que a razão CH₄/H₂ e o fluxo de Boro influenciam a orientação preferencial dos cristais da mesma forma, na medida em que o aumento destes fatores promove uma orientação preferencial segundo a direção [111]. Já o contrário é observável em relação à pressão, o aumento desta promove cristais com orientação [220]. O aumento do argon também parece promover um crescimento orientado a [111] porém não é significativo comparado aos outros parâmetros. Pode-se também concluir, que o parâmetro que mais influencia a razão Q é a quantidade de Ch₄/H₂.

Tendo em conta a equação 2, rearranjando a mesma, é possível saber o tamanho médio dos cristais (D(nm)) para um dado θ , ou seja, para o pico que se quer. Os resultados obtidos estão presentes na tabela 4.

<i>D</i> <i>(nm)</i>	<i>Pico</i> <i>[111]</i>	<i>Pico</i> <i>[220]</i>
<i>L1</i>	25	20
<i>L2</i>	30	24
<i>L3</i>	29	24
<i>L4</i>	28	20
<i>L5</i>	29	23
<i>L6</i>	26	22
<i>L7</i>	28	22
<i>L8</i>	30	25
<i>L9</i>	28	25

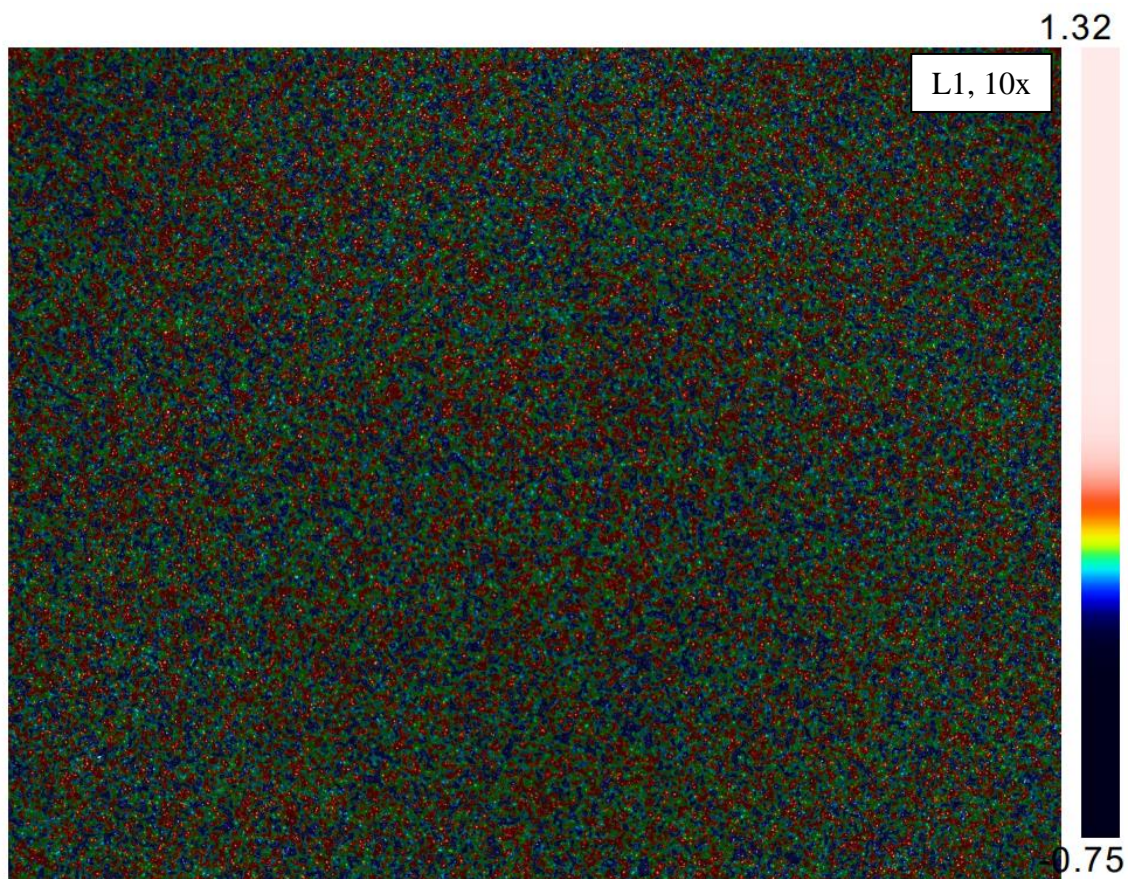
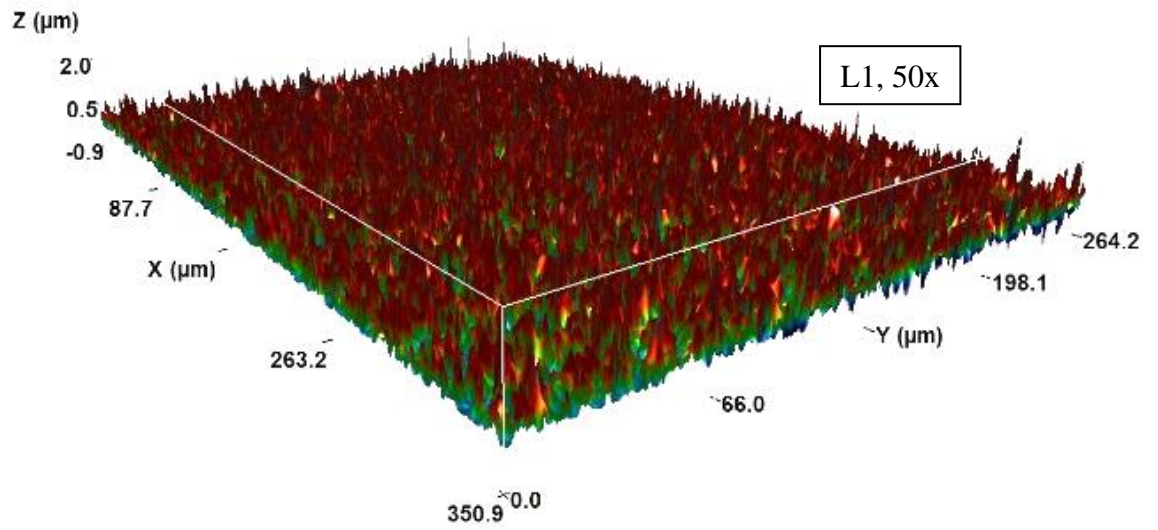
Tabela 4 - Tamanho de grão médio, para cada uma das orientações

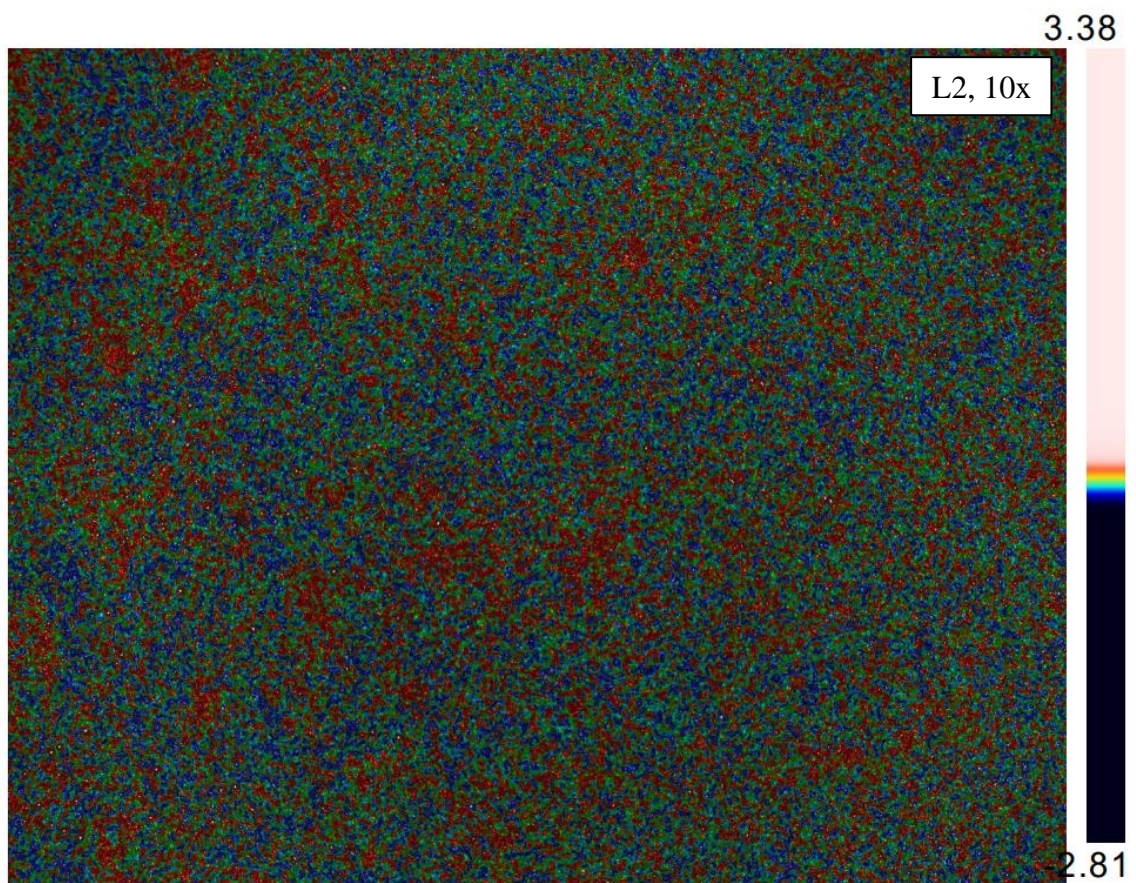
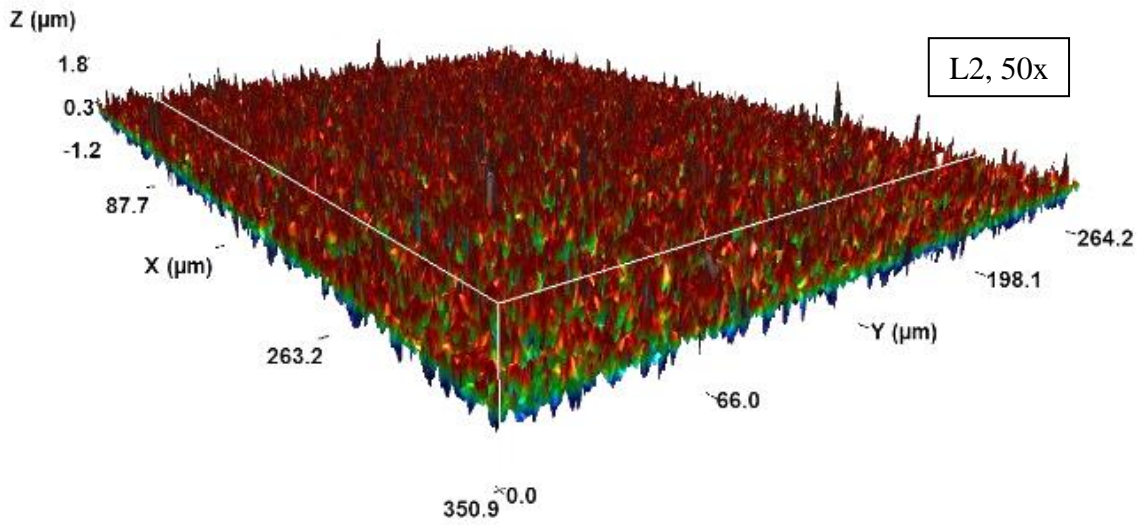
A tabela 4 mostra que em todas as amostras, os cristais que crescem segundo a orientação preferencial [111] apresentam um tamanho médio de grão superior aos cristais que crescem segundo [220].

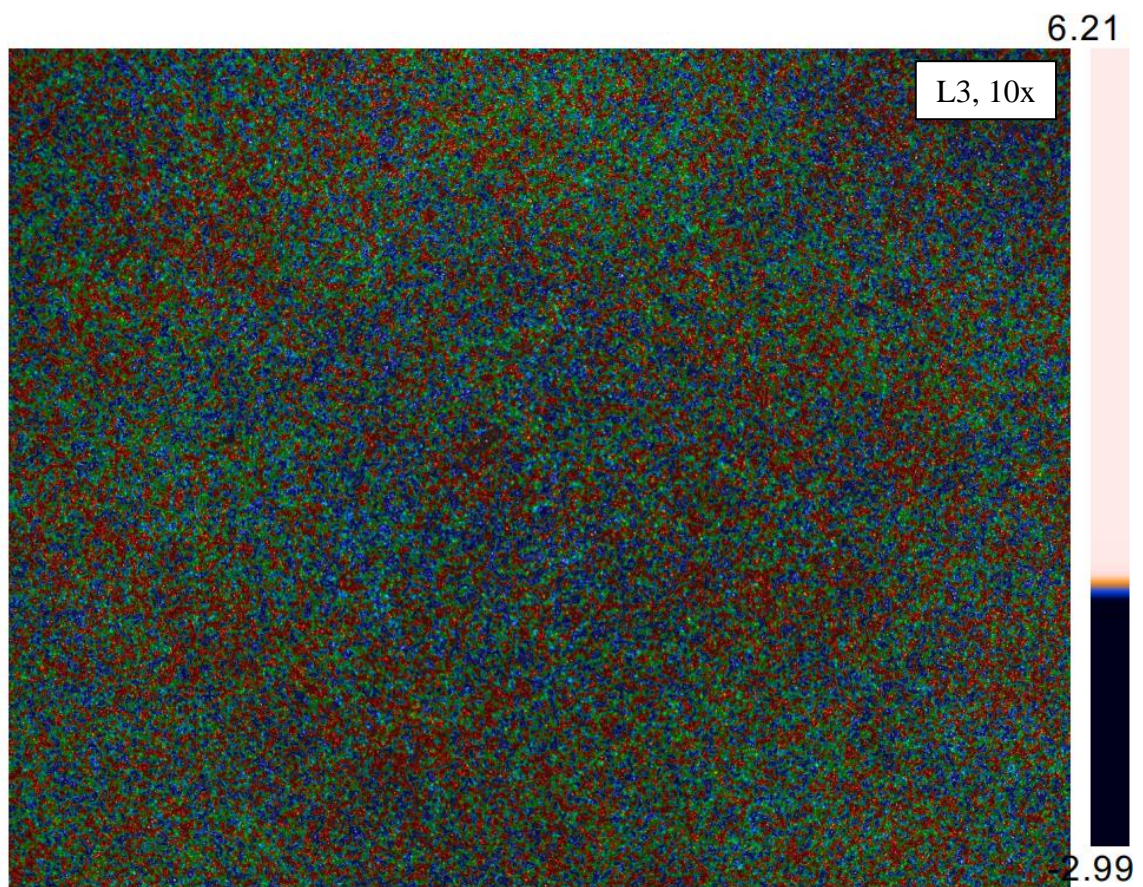
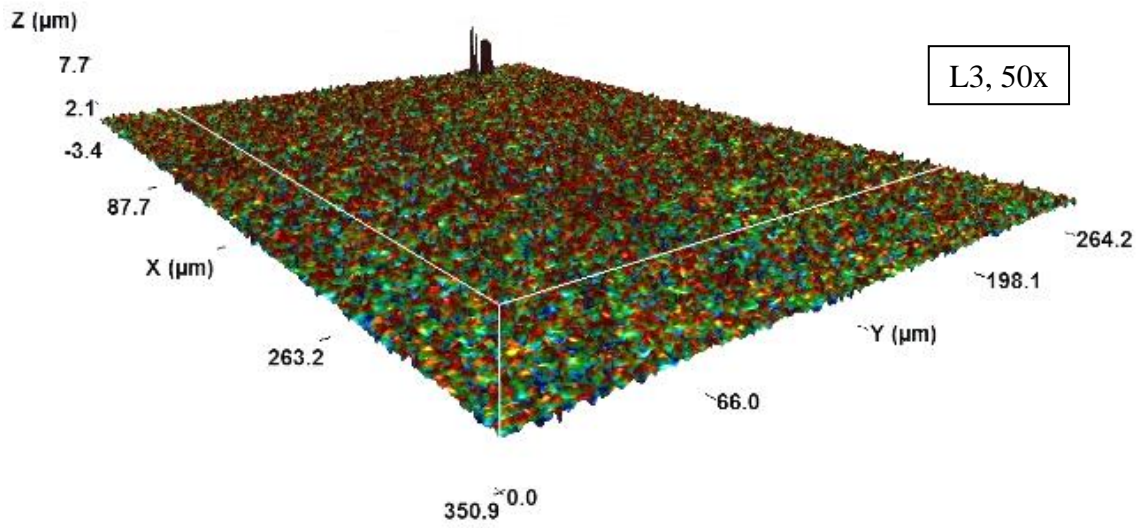
Conclui-se então, complementando a análise visual realizada anteriormente, que a orientação preferencial é de veras a direção [111].

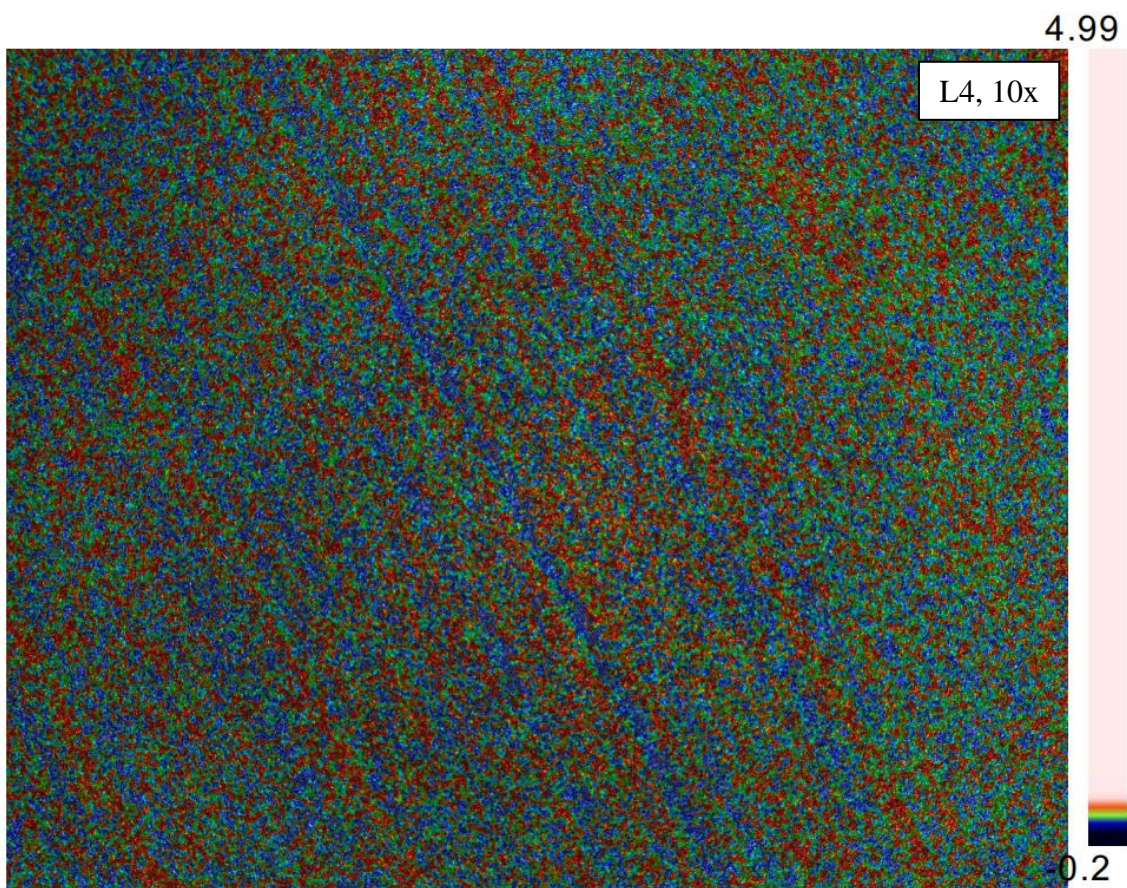
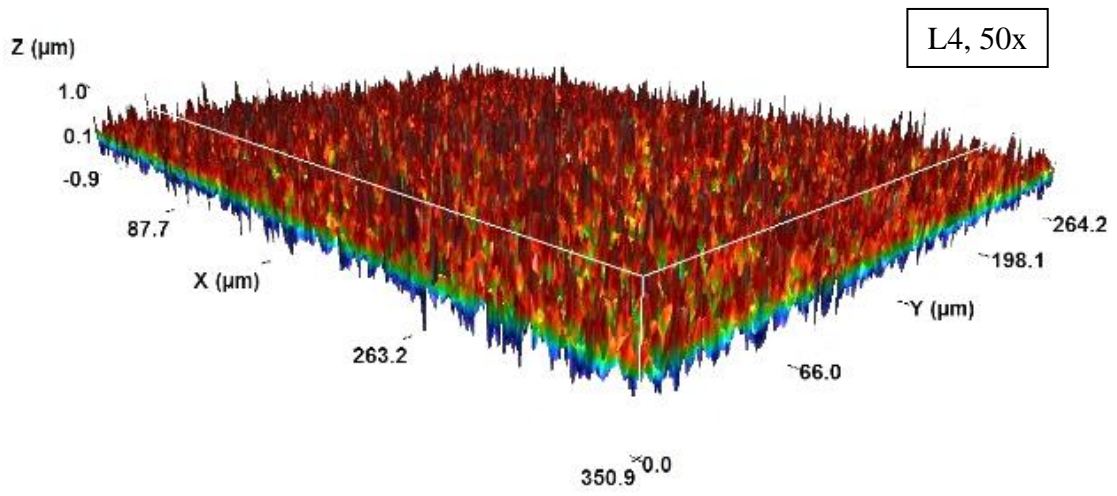
3.2. Perfilometria

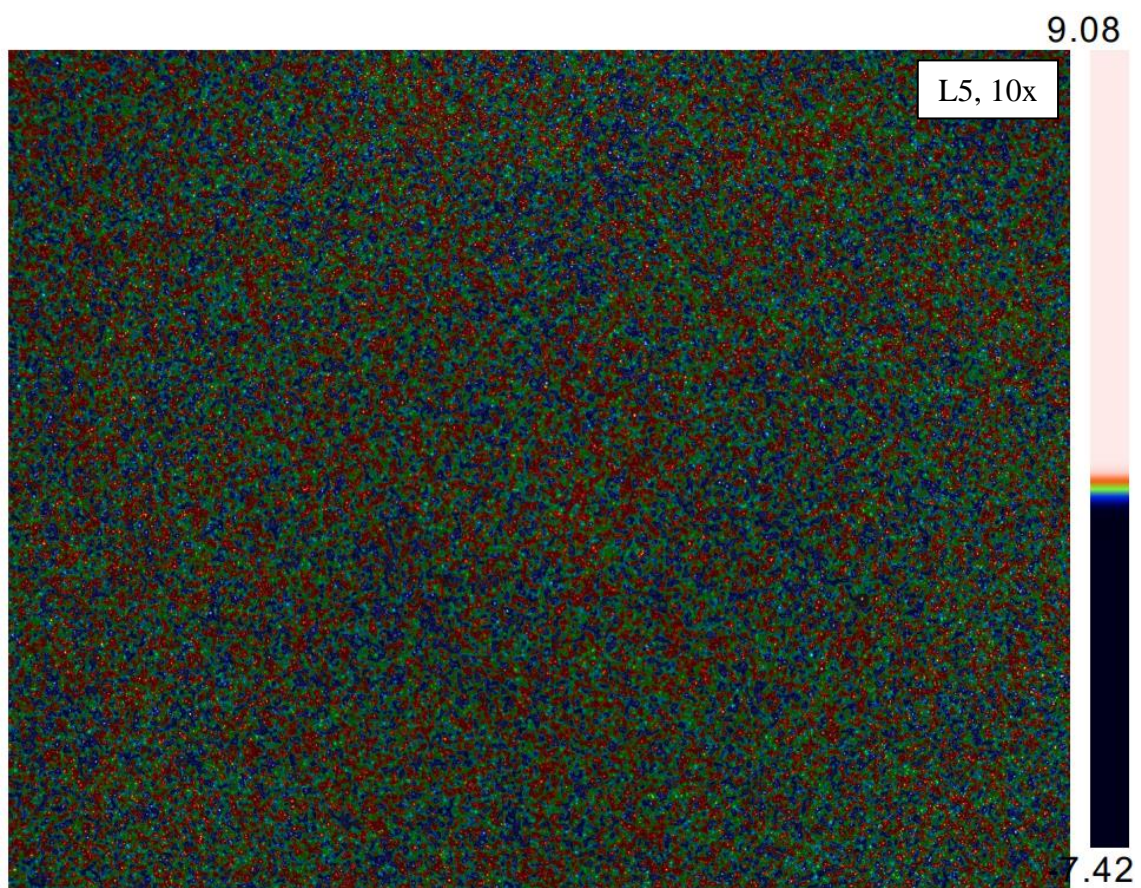
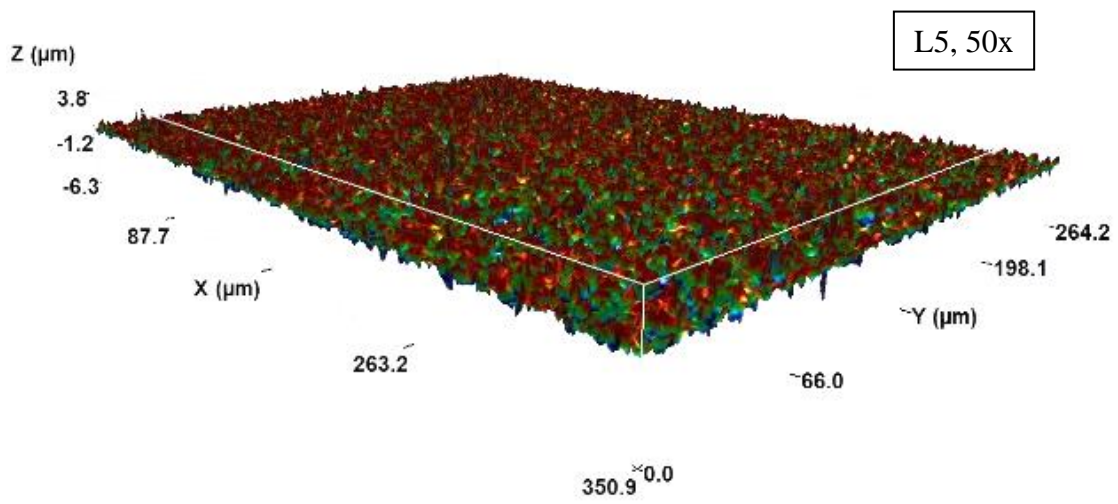
A perfilometria ótica 3D permite determinar a rugosidade superficial das superfícies de diamante obtidas. Essa rugosidade está diretamente relacionada com determinadas características dos filmes como a espessura, o tamanho de grão e a orientação cristalográfica, entre outras. Esta propriedade das superfícies é particularmente importante em aplicações óticas pois afeta diretamente a propagação da luz. Na figura 15 apresentam-se as imagens 2D e 3D das superfícies das respectivas amostras, obtidas com objetivas de 10x e 50x, respectivamente. As imagens 2D a 10x não evidenciam grande diferença entre elas no que respeita à uniformidade e rugosidade. Contudo, os valores calculados para a rugosidade S_a e apresentados na tabela 5, comprovam a formação de superfícies de diamante significativamente distintas. Enquanto a amostra L9 é caracterizada pela menor rugosidade de todas as obtidas, com um $S_a=36\text{nm}$, a amostra L5 apresenta o valor mais elevado com um $S_a=126\text{nm}$.

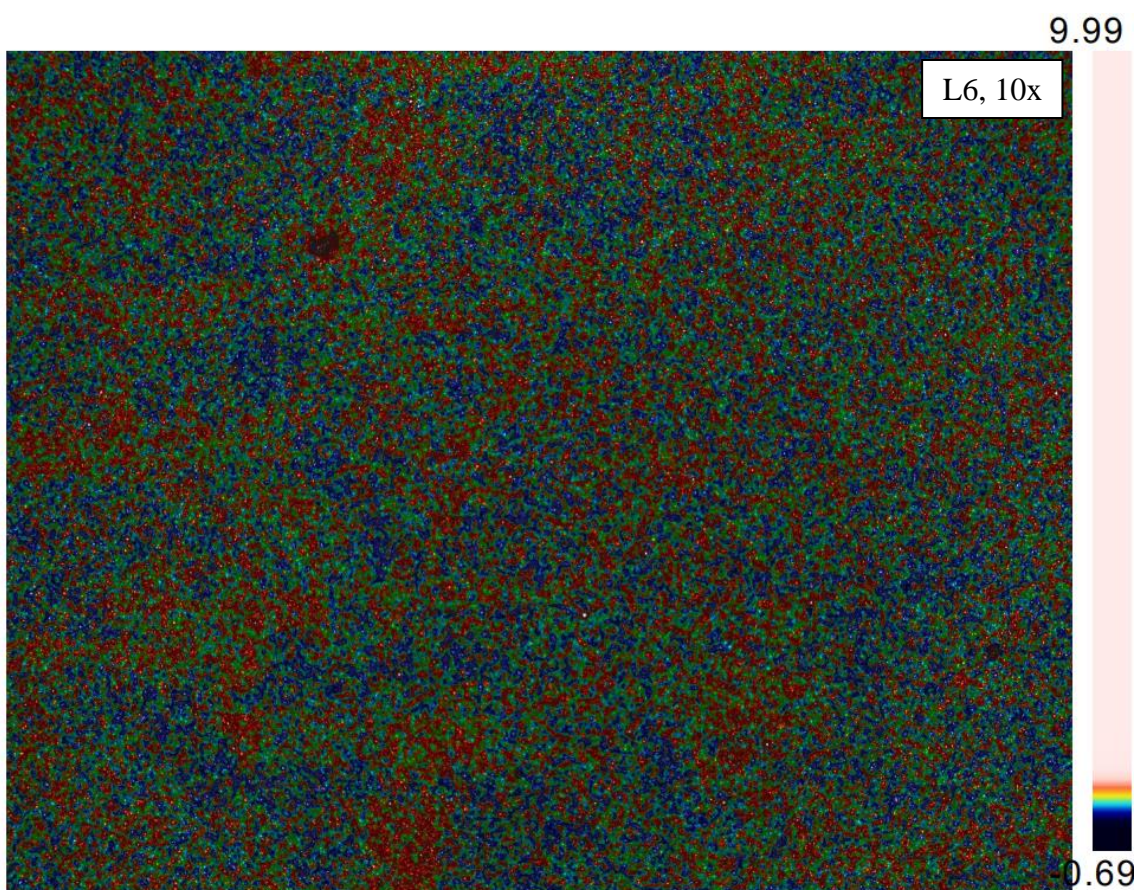
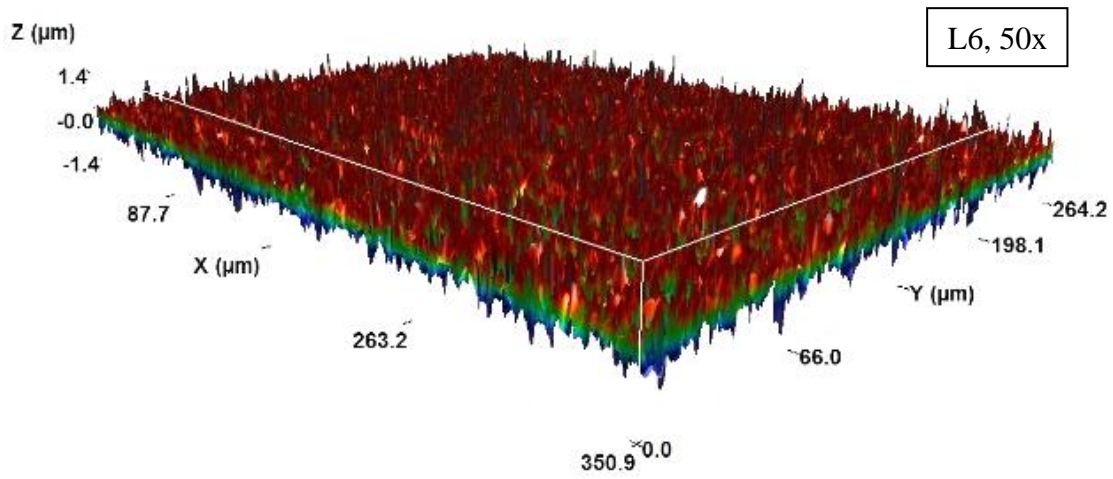


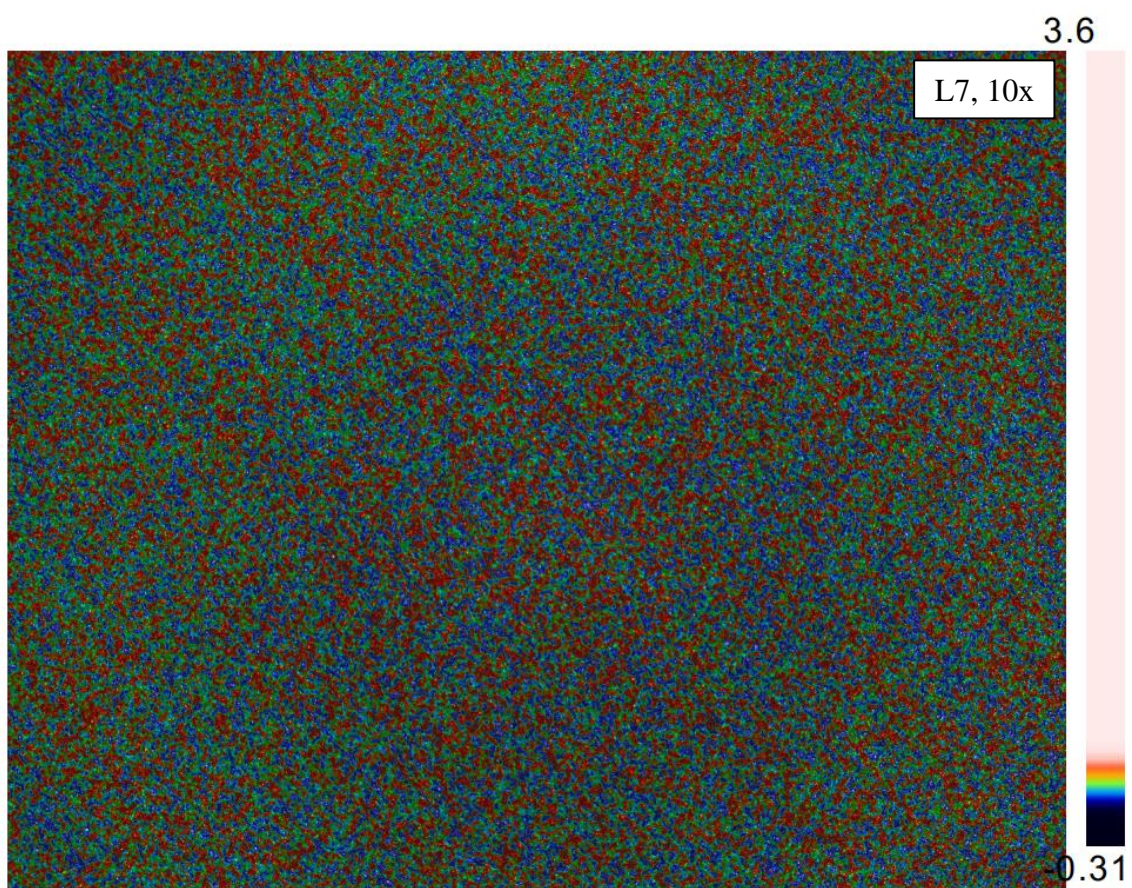
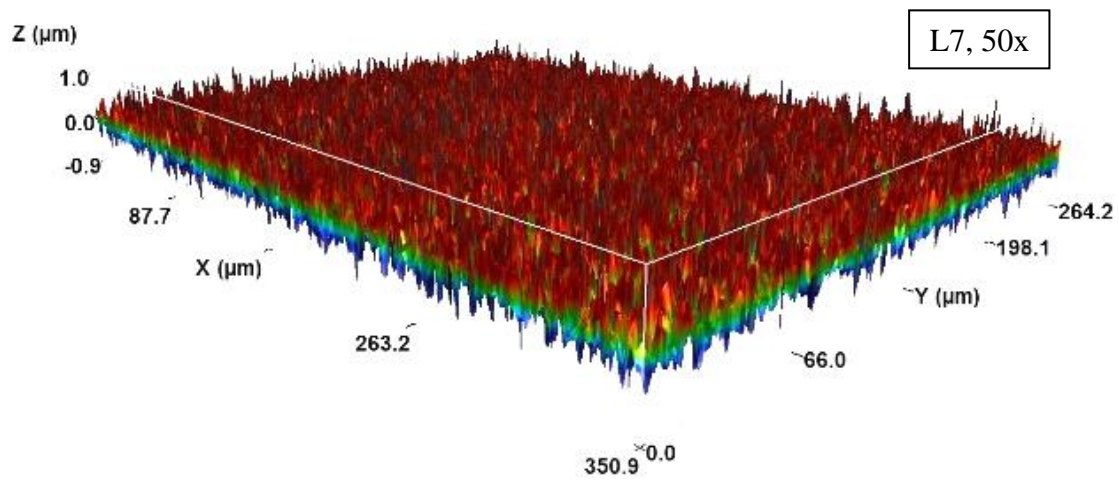


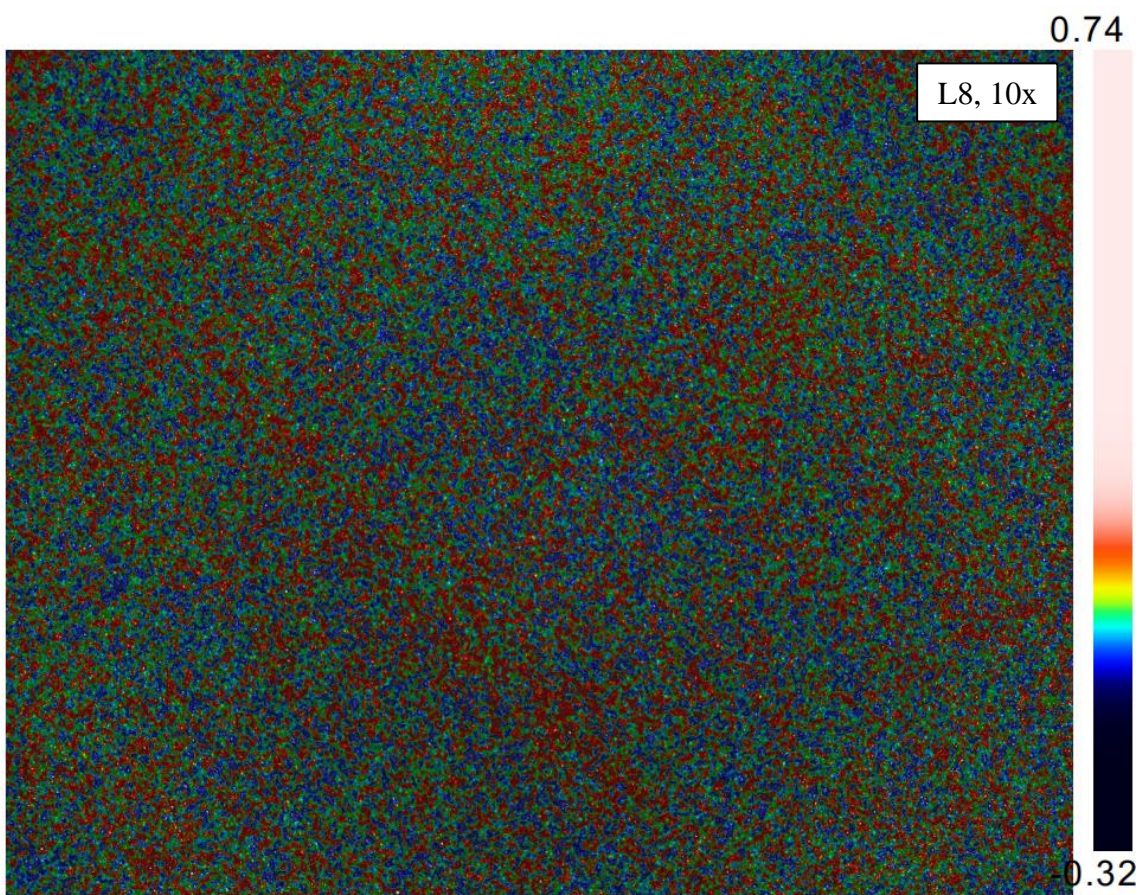
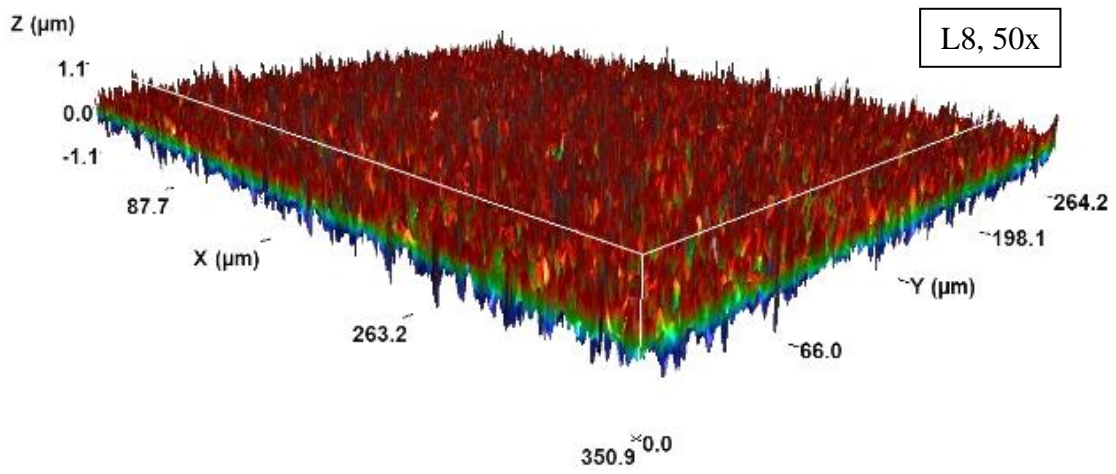












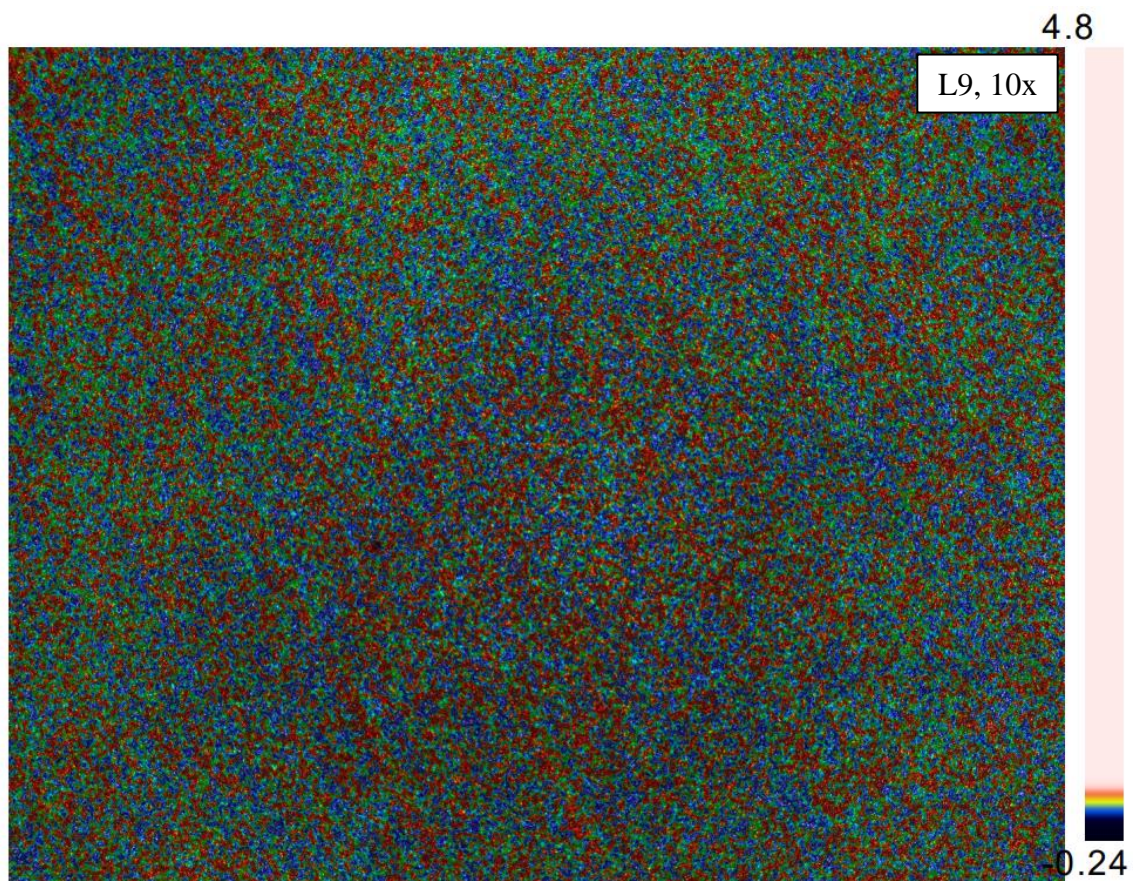
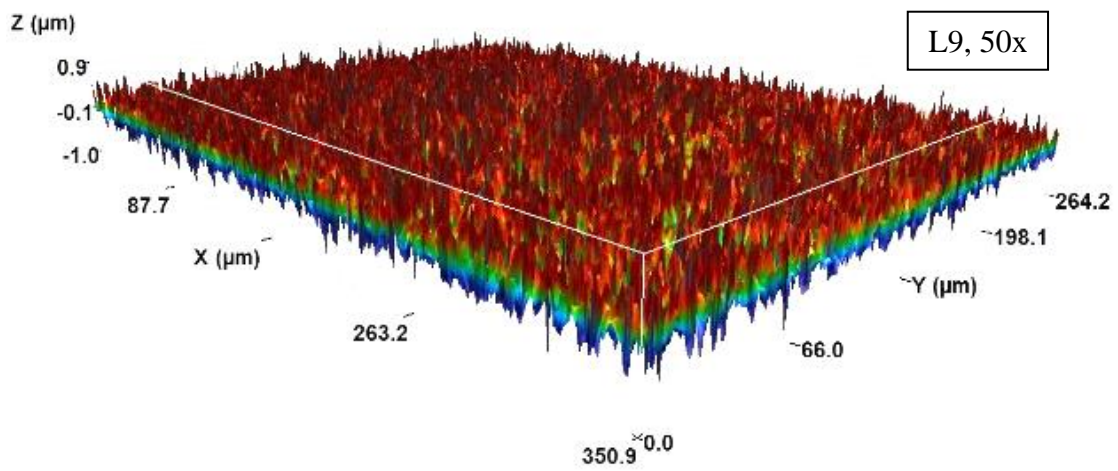


Figura 15 - Imagens obtidas através do perfilômetro Sensofar S neoX, as 3D apresentam uma ampliação de 10x enquanto as 2D apresentam uma de 50x

<i>Sa</i> (nm)	10x
L1	84 nm
L2	60 nm
L3	44 nm
L4	33 nm
L5	126 nm
L6	94 nm
L7	47 nm
L8	52 nm
L9	36 nm

Tabela 5 - Valores de rugosidade *Sa* a uma ampliação de 10x

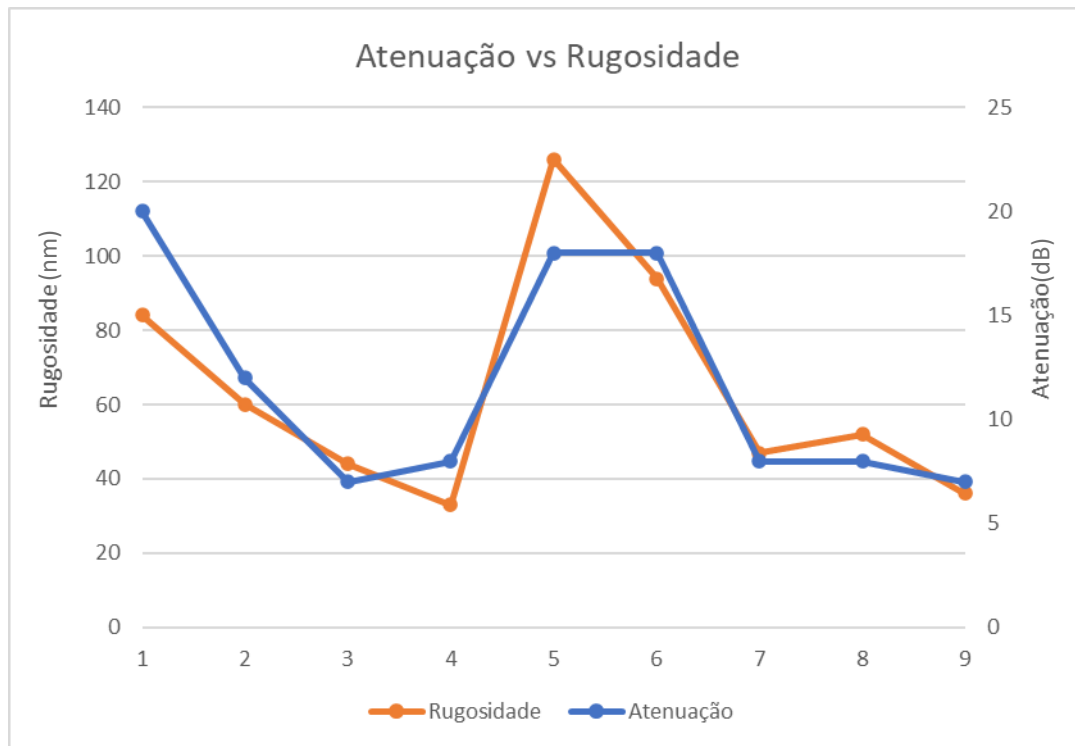


Figura 16 - Gráfico Atenuação vs Rugosidade *Sa*

No gráfico da figura 16, compara-se a rugosidade *Sa* de cada amostra com a respetiva atenuação ótica. Esta atenuação é obtida pela análise do gráfico do espectro do infravermelho, representado, posteriormente, pela figura 18. Observa-se que a rugosidade e a atenuação correlacionam-se no sentido de o aumento de *Sa* implicar o aumento da atenuação. Porém, as amostras L5 e L6

demonstram o mesmo valor de atenuação, mas a rugosidade é bastante diferente. A L5 apresenta uma rugosidade superior à L6 e desse modo o seu valor de atenuação deveria ser também maior. Mas a transparência do filme não depende só da rugosidade e vendo os resultados de SEM obtidos anteriormente é possível observar que a L5 não só é menos espessa que a L6, como também apresenta lacunas na sua microestrutura, levando a um nível de transmitância semelhante à L6 apesar da discrepância nos valores de rugosidade. Temos ainda a amostra L1 que apesar da sua rugosidade ser mediana comparada com as outras amostras, é a que apresenta maior atenuação.

Observando os resultados obtidos na espectroscopia de Raman e no DRX, rapidamente se vê que L1 é uma das amostras com menor qualidade cristalina o que justifica o que se observa neste gráfico de atenuação vs rugosidade.

De seguida apresenta-se a figura 17, um gráfico de Taguchi no seguimento da análise anterior relativa à rugosidade dos filmes de diamante.

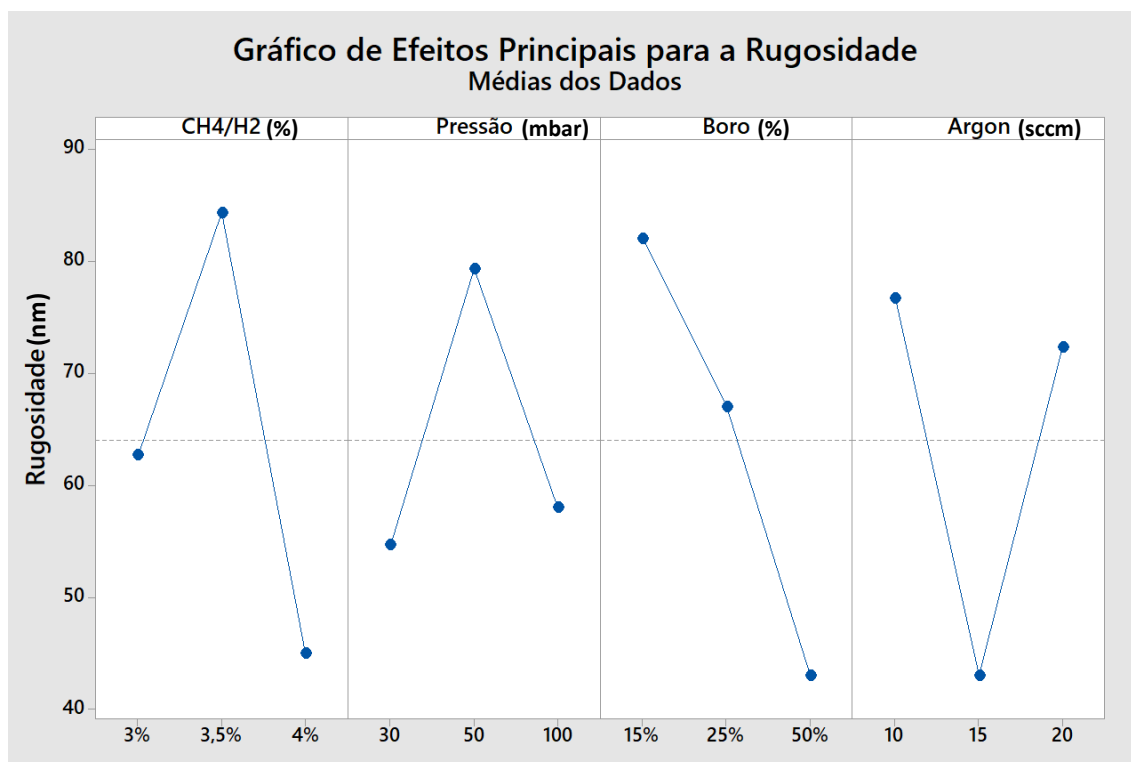


Figura 17 - Gráfico de Taguchi em função da Rugosidade

A partir dos gráficos da figura 17, podemos concluir que os parâmetros experimentais que dão origem a superfícies com menor rugosidade são: 4% da razão CH₄/H₂, 30 mbar de pressão, 50% de boro e 15 sccm de árgon. Assim, a amostra que apresenta mais parâmetros em comum com estes quatro é a L4. De facto, quando analisamos os valores de Sa na tabela 5 vemos que a amostra L4 é a que menor rugosidade, com um Sa=33 nm. Outras amostras que apresentam alguns destes parâmetros são a L7, L8 e L9 e todas elas apresentam uma Rugosidade relativamente baixa. Destaca-se ainda que a razão CH₄/H₂ e o fluxo de boro são os fatores de maior influência na rugosidade dos revestimentos de diamante monocristalino.

3.3. Espectroscopia Ótica

Em termos de espectroscopia, foram realizadas análises no comprimento de onda no ultravioleta (UV), Visível e IV. O infravermelho é o mais importante pois é o comprimento de onda em que as fibras óticas funcionam (1200-2400). Foi obtido o seguinte gráfico (figura 18) no qual se pode observar a atenuação, isto é, quanta luz é dispersa pelo filme e não atravessa o mesmo, na gama do infravermelho. Esta atenuação pode ser relacionada com a transparência do diamante, parâmetro que pode por sua vez ser comparado com os resultados da rugosidade e espessura.

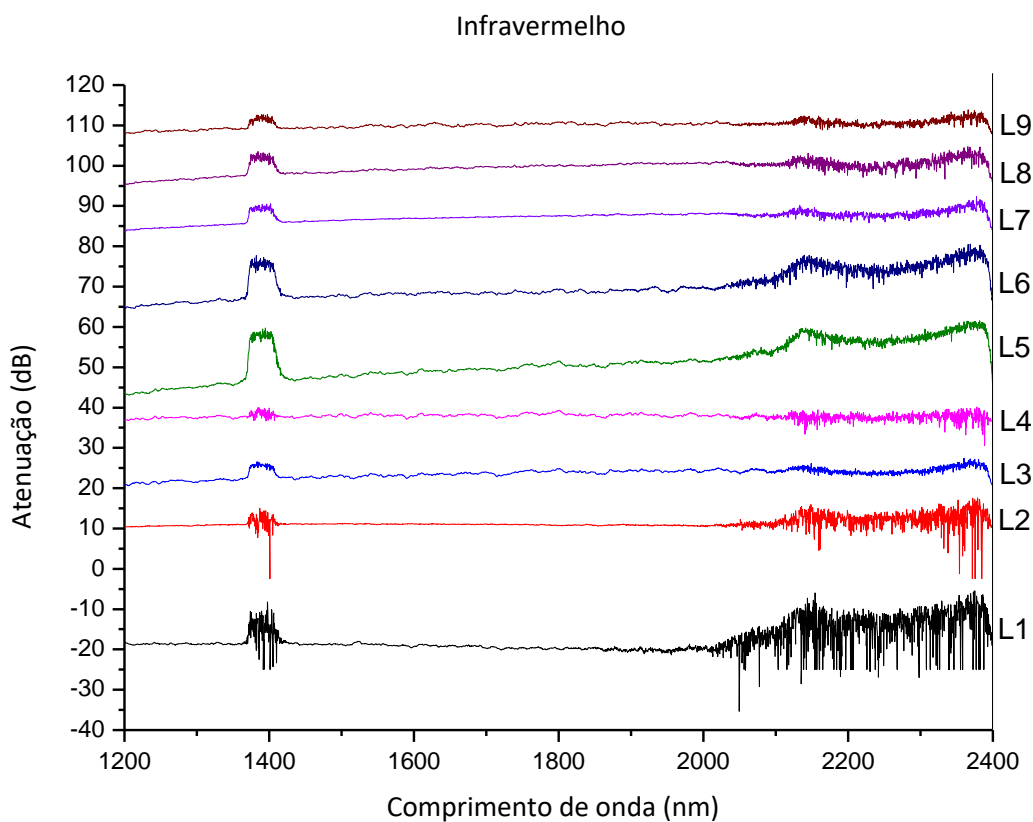


Figura 18 - Comportamento das amostras na gama do infravermelho

Analisando o gráfico da figura 18, constatamos haver a necessidade de realizar um estudo mais pormenorizado em dois intervalos de comprimentos de onda. O intervalo 1 de 1200 nm até 1400 nm, e o intervalo 2 de 1400nm a 2000 nm. O L1 apresenta uma variação de atenuação de 18 decibéis para 19 decibéis no intervalo 1, atenuação esta que passa de 19 para 21 no intervalo 2. O L2 no intervalo 1 tem uma atenuação de 12 decibéis a passar para 11, enquanto que no

intervalo 2 a atenuação volta para os 12 decibéis. A amostra L3 é a que menos atenuação apresenta, sendo uma das amostras que melhor transmite radiação. Ao longo do intervalo 1 e 2, a atenuação da amostra L3 diminui de 8,5 decibéis para 5 decibéis. A L4 é outra amostra que apresenta uma boa transmissão de luz o que está concordante com o que se pode analisar pois a atenuação é muito semelhante à amostra L3. No intervalo 1 a atenuação diminui de 8 para 7 enquanto no intervalo 2, a atenuação se mantém. A L5 apresenta a maior variação de atenuação, começando nos 21 decibéis e terminando nos 14 decibéis. A L6 no intervalo 1 tem um melhoramento da atenuação no valor de dois decibéis e no intervalo 2, passa de 17 decibéis a 16. A amostra L7 e a L8 são muito semelhantes em termos de comportamento, sendo que ambas apresentam uma atenuação final de 8 decibéis. Por fim, a L9 apresenta uma atenuação de 7 decibéis no final do primeiro intervalo e de 6,5 no final do segundo intervalo.

Esta análise foi resumida na tabela 6, tabela essa que apresenta a média da atenuação por amostra, no espectro do infravermelho.

ATENUAÇÃO (dB)	
L1	20
L2	12
L3	7
L4	8
L5	18
L6	18
L7	8
L8	8
L9	7

Tabela 6 - Valores médios de atenuação

É correto, também, fazer uma análise conjunta relacionando a Perfilometria, a Espectroscopia de infravermelho e o SEM, uma vez que são parâmetros que dependem uns dos outros, para tal foi realizada a tabela 7,

tabela esta na qual se juntam os valores da rugosidade, em nm, da atenuação, em dB, e espessura, em μm .

	RUGOSIDADE (10X) (nm)	ATENUAÇÃO (dB)	ESPESSURA (μm)
L1	84	20	4,5
L2	60	12	8,6
L3	44	7	1,8
L4	33	8	4,6
L5	126	18	3,0
L6	94	18	3,3
L7	47	8	6,6
L8	52	8	3,9
L9	36	7	3,9

Tabela 7 - Valores de rugosidade, atenuação e espessura

A análise desta tabela é feita já com algumas relações em mente. É sabido que quanto menor a rugosidade e espessura, menor a atenuação, ou seja, maior a transparência ótica do filme. Fazendo uma análise da tabela 7 é possível concluir que a relação anterior é verdadeira. A baixa rugosidade e a baixa espessura levam a valores baixos de atenuação, apesar de mais uma vez, não ser assim uma análise tão direta. Observando os extremos, por exemplo, a amostra L1 com uma atenuação média de 20 e as amostras L3 e L9 que apresentam uma atenuação de 7. Num cenário ideal, a L1 teria os valores mais elevados de espessura e de rugosidade e as L3 e L9 os menores valores de espessura e rugosidade, porém isso não acontece.

A L7 e a L8 apresentam o mesmo nível de atenuação com um valor de 8 dB, porém apresentam valores de rugosidade e espessura diferentes, a L7 apresenta maior valor de espessura que a L8, porém a rugosidade é menor, levando a que haja menos faces para dispersar a luz, fazendo com que o produto final apresente a mesma atenuação média.

Foi feita a análise de Taguchi, com todos os parâmetros importantes, de modo a saber como o filme é afetado em termos de atenuação (gráfico da figura 19).

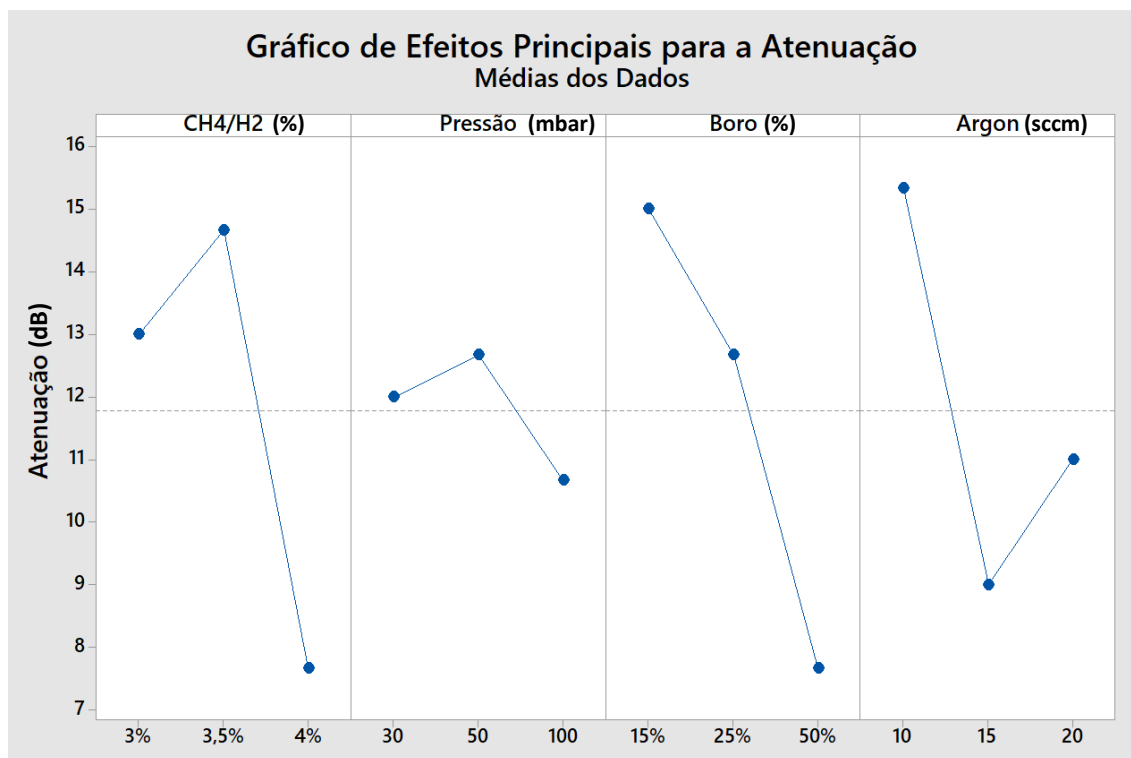


Figura 19 - Gráfico de Taguchi em função da Atenuação

A partir do gráfico da figura 19 podemos concluir que 4% da razão CH₄/H₂, 100 mbar de pressão, 50% de Boro e 15 sccm de Árgon são os valores que levam a um filme com menor atenuação e a única amostra que apresenta três destes valores é a L₉. A amostra L₉ é a que apresenta menor atenuação como esperado pela observação dos parâmetros, porém há uma amostra que apenas apresenta um dos valores mencionados e mesmo assim consegue apresentar uma atenuação de 7 decibéis. Essa amostra é a L₃ e apenas apresenta 100 mbar de pressão como parâmetro, porém, após observar as imagens de SEM, rapidamente sabemos que a amostra é a que apresenta buracos, justificando a sua baixa atenuação.

O infravermelho é o espectro mais importante sendo que, inicialmente, era pensado que o filme seria aplicado em fibras óticas e é nesse intervalo que elas trabalham, porém foi realizada uma caracterização no intervalo de radiação do ultravioleta (figura 20) e do visível (figura 21).

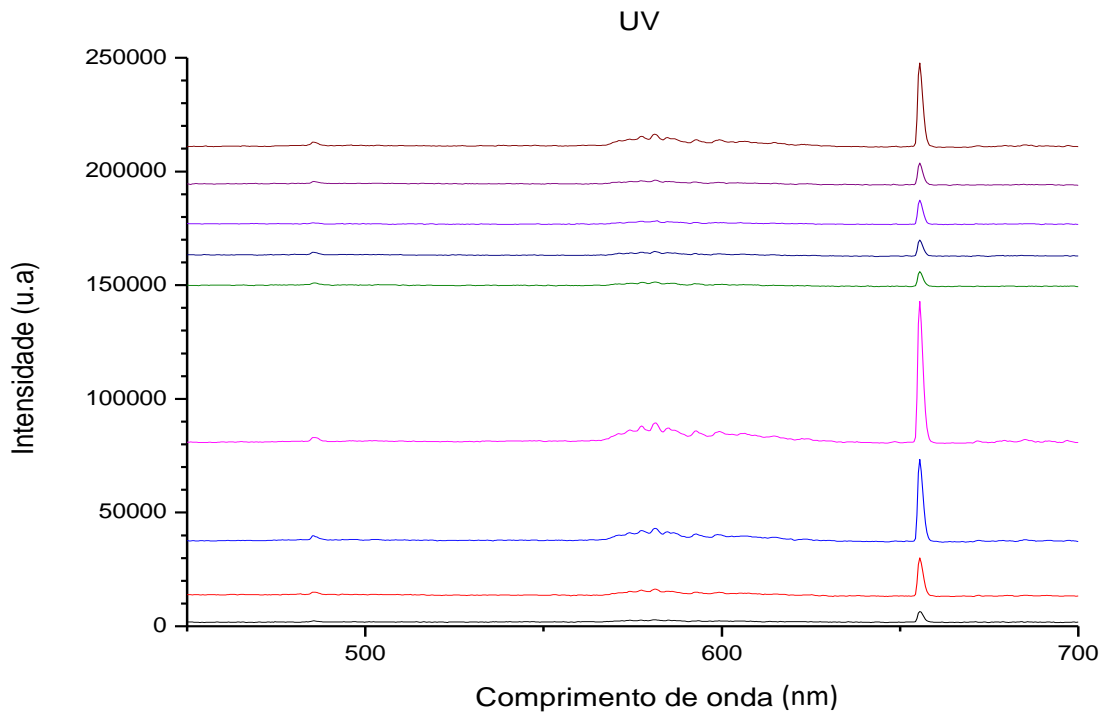


Figura 20 - Gráficos de espectroscopia do ultravioleta

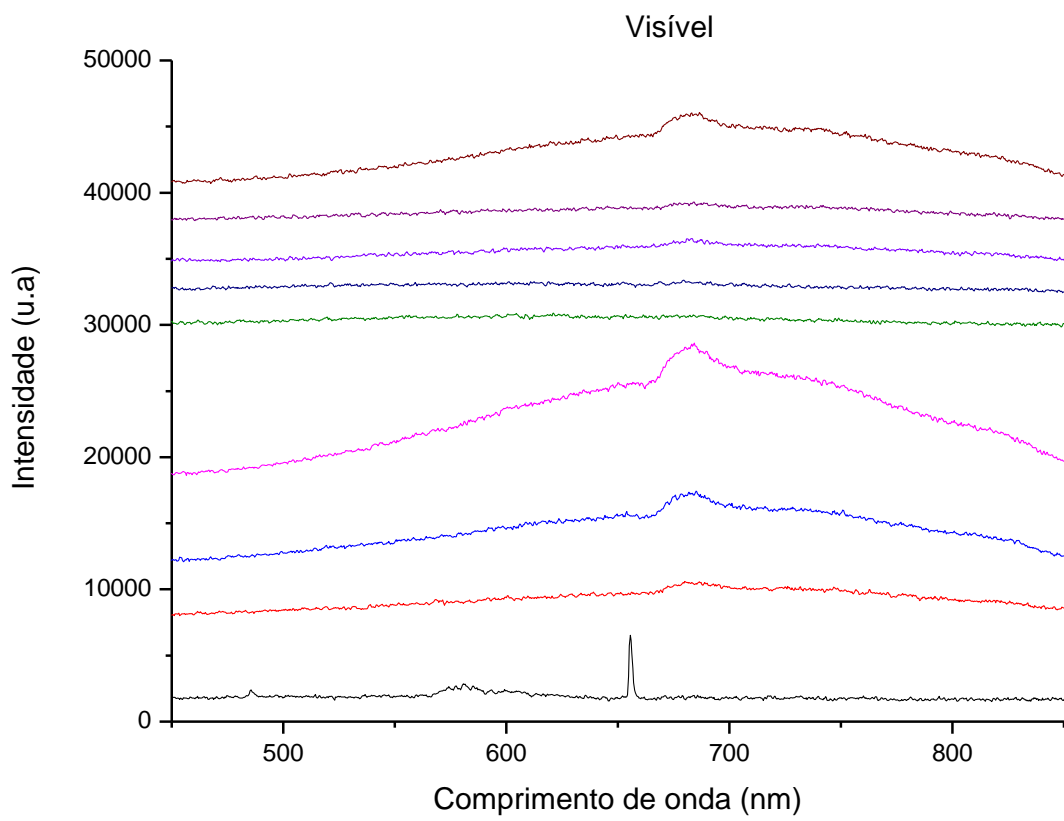


Figura 21 - Gráfico de Espectroscopia na gama do visível

Os resultados apresentados nas figuras 20 e 21 são qualitativos, mas servem como suporte ao que foi obtido no infravermelho permitindo conhecer o comportamento ótico dos filmes em outros comprimentos de onda.

O que se pode dizer relativamente à figura 18 e 19 é que a L4 é a amostra com maior transparência de filme, seguido da L3 e L9, tanto no espectro do visível como no espectro do ultravioleta. Pode-se também observar, na figura 19, que a L1 é a que deixa passar menos luz. Esta observação difere um pouco da figura 17 onde se apresentam os resultados obtidos no infravermelho, na medida em que L4 não é a amostra que apresenta menor atenuação, mas sim a L3 e a L9.

3.4. Resistência Elétrica

No ambiente biológico existem cargas que podem ligar à superfície do filme. Essa acumulação de cargas pode afetar o desempenho do biossensor pelo que é de todo conveniente criar superfícies de diamante condutoras elétricas, de modo a poderem dissipar essas mesmas cargas. Uma vez que as amostras foram dopadas com boro é importante estudar a resistência elétrica das amostras.

De facto, dopagem com boro aumenta, de uma forma geral, a condutividade da amostra. Na tabela 8 encontram-se os valores medidos para a resistência elétrica das amostras.

RESISTÊNCIA (KΩ)	
L1	2
L2	14
L3	755
L4	78
L5	30
L6	17
L7	45
L8	102
L9	623

Tabela 8 - Valores da resistência elétrica de cada amostra

Foi igualmente feita a análise de Taguchi com os valores acima apresentados, facilitando a análise da influência de cada fator na resistência elétrica (figura 22).

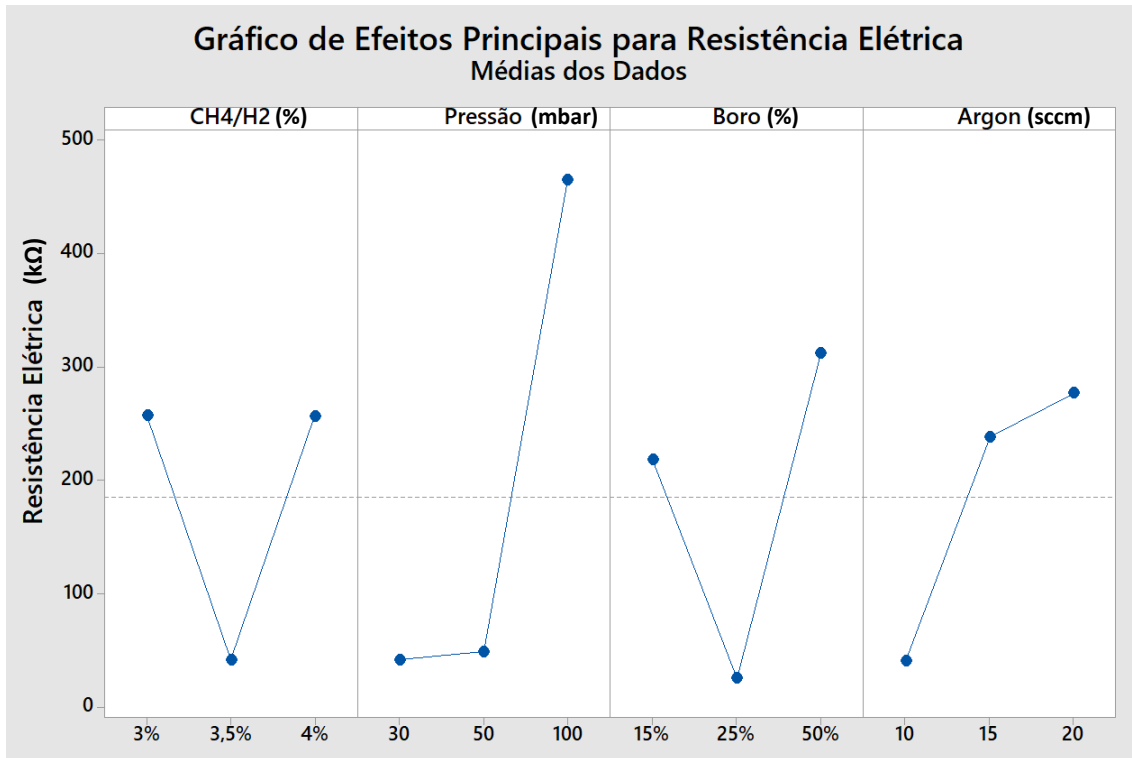


Figura 22 - Gráfico de Taguchi em função da Resistência elétrica

O objetivo desta análise é identificar os parâmetros que produzem os filmes de diamante com a resistência elétrica mais baixa. Analisando os valores da tabela 8 podemos concluir que os diferentes parâmetros de deposição influenciam fortemente a dopagem e, conseqüentemente, a resistência elétrica das superfícies de diamante. Já os gráficos da figura 20 permitem identificar a taxa CH₄/H₂ de 3,5%, uma pressão de 30 mbar, um fluxo de boro de 25% e um fluxo de argon de 10 sccm, como os valores que permitem obter valores de resistência elétrica mais baixa.

4. Conclusões

O objetivo deste trabalho foi a otimização dos parâmetros utilizados em deposições de HFCVD, de modo a obter filmes, de diamante CVD dopado com boro, de elevada qualidade cristalina e ótica. A realização deste trabalho prova que os filmes não só apresentam boa qualidade cristalina, ótica e elétrica, como uma elevada uniformidade entre amostras apesar dos parâmetros apresentarem grande variabilidade. Isto pode ser devido à presença de oxigénio. A adição deste elemento (na forma de óxido de boro dissolvido em etanol) à mistura de gases de deposição, melhora a qualidade geral dos revestimentos removendo impurezas e fases não-diamante, características da deposição de diamante CVD não dopado. As maiores discrepâncias de valores nos filmes são devidas maioritariamente à espessura e rugosidade do filme.

A análise foi feita tendo em conta os seguintes parâmetros: Taxa de crescimento, figura de mérito, largura a meia altura, razão Q, rugosidade, atenuação e resistividade.

A taxa de crescimento foi analisada usando as imagens obtidas através do SEM e a L2 foi a amostra com maior crescimento ($2,85 \mu\text{m/h}$). L3, por sua vez, foi a amostra com menor taxa de crescimento ($0,60 \mu\text{m/h}$). Um baixo valor de CH_4/H_2 e pressão (3% e 30 mbar, respetivamente), assim como um valor médio de boro e árgon (25% e 15 sccm), levam ao melhor filme possível em termos de taxa de crescimento. A L2 apresenta três desses valores, enquanto a L3 apresenta apenas um, o que vai de acordo com os resultados obtidos.

A FOM e a largura a meia altura (W), obtidas através da Espectroscopia de Raman, contrariamente ao esperado, não se observam como inversamente proporcionais. Pegando nos resultados da figura de mérito, indicador de cristalinidade, conclui-se que 3,5% CH_4/H_2 , 50 mbar, 25% de boro e 20 sccm de árgon são o conjunto de valores que garante a amostra com melhor cristalinidade. Neste trabalho, essas amostras são a L2 e a L5, com um FOM de 13.

O DRX demonstra que como o diamante tradicional, os nossos filmes também apresentam cristais com orientação de crescimento preferencial, nomeadamente a direção [111] e [220], sendo a [111] mais predominante. A

formação de filmes com alto teor de CH₄/H₂, boro e árgon (4%, 50% e 20 sccm) e baixa pressão (30 mbar), promove o crescimento preferencial segundo a direção [111].

A rugosidade é um fator extremamente importante devido à difração da luz. O conjunto de valores composto por 3,5% de CH₄/H₂, 50 mbar de pressão, 15% de boro e 10 sccm de árgon, promove o fabrico do filme com menor rugosidade. A amostra L4 apresenta a menor rugosidade (33 nm) enquanto a L5 apresenta a maior (126 nm). Estes valores facilmente justificam o que se observa, posteriormente, na análise à atenuação. A amostra L4 apresenta baixa atenuação da luz (8dB) enquanto a L5 apresenta uma elevada atenuação de 18 dB. Estes, porém, não são os extremos da atenuação. A L1 apresenta uma atenuação de 20 dB e a L3 e L9 apresentam a menor atenuação, sendo 7 o valor desta.

Semelhante à rugosidade, o filme com menor atenuação pode ser obtido usando altos valores de CH₄/H₂, pressão e boro (4%, 100 mbar e 50%) e um valor médio de árgon (15 sccm).

A resistividade, é também importante e variável consoante a quantidade de dopante. Através da análise realizada, foi provado que o boro foi introduzido na rede microcristalina do filme de diamante e contrariamente ao esperado, uma quantidade média de boro (25%) apresenta melhores resultados que uma quantidade elevada (50%).

Por fim, cada propriedade (taxa de crescimento, FOM, Largura a meia altura, razão Q, rugosidade, atenuação e resistividade) apresenta um conjunto de valores para obtenção do melhor filme. Fazendo uma rápida sobreposição de valores, chega-se à conclusão de que os valores para obtenção do filme com as melhores propriedade são os seguintes: 4% CH₄/H₂, 30 mbar de pressão, 50% de boro e entre a 15 a 20 sccm de árgon.

Bibliografia

- [1] - Szunerits, S., & Boukherroub, R. (2008). Different strategies for functionalization of diamond surfaces. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12(10), 1205–1218. <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0473-3>
- [2] - Schwander, M., & Partes, K. (2011). A review of diamond synthesis by CVD processes. *Diamond and Related Materials*, 20(9), 1287–1301. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.08.005>
- [3] - Salgueiredo, E. “*Ferramentas odontológicas de Si₃N₄ revestidas com diamante CVD*”, M.S.Thesis, DEMaC, UA, Aveiro, PT, 2007
- [4] - Vekilov, P. G. (2010). Nucleation. *Crystal Growth and Design*, 10(12), 5007–5019. <https://doi.org/10.1021/cg1011633>
- [5] - Das, D., & Singh, R. N. (2007). A review of nucleation, growth and low temperature synthesis of diamond thin films. *International Materials Reviews*, 52(1), 29–64. <https://doi.org/10.1179/174328007X160245>
- [6] - Mukherjee, D., Oliveira, F., Trippe, S. C., Rotter, S., Neto, M., Silva, R., Mallik, A. K., Haenen, K., Zetterling, C. M., & Mendes, J. C. (2020). Deposition of diamond films on single crystalline silicon carbide substrates. *Diamond and Related Materials*, 101 (November 2019), 107625. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107625>
- [7] - Scorsone, E., Saada, S., Arnault, J. C., & Bergonzo, P. (2009). Enhanced control of diamond nanoparticle seeding using a polymer matrix. *Journal of Applied Physics*, 106(1), 2–8. <https://doi.org/10.1063/1.3153118>
- [8] - Kromka, A., Rezek, B., Kalbacova, M., Baresova, V., Zemek, J., Konak, C., & Vanecek, M. (2009). Diamond seeding and growth of hierarchically structured films for tissue engineering. *Advanced Engineering Materials*, 11(7), 71–76. <https://doi.org/10.1002/adem.200800384>
- [9] - Nayak, L., Rahaman, M., Giri, R. (2019). Surface Modification/Functionalization of Carbon Materials by Different Techniques: An Overview. In: Rahaman, M., Khastgir, D., Aldalbahi, A. (eds) Carbon-Containing Polymer Composites. Springer Series on Polymer and Composite Materials. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-13-2688-2_2

- [10] - Neto, M. A., Pato, G., Bundaleski, N., Teodoro, O. M. N. D., Fernandes, A. J. S., Oliveira, F. J., & Silva, R. F. (2016). Surface modifications on as-grown boron doped CVD diamond films induced by the B₂O₃-ethanol-Ar system. *Diamond and Related Materials*, 64, 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.02.001>
- [11] - Erwin, S., Zu, L., Haftel, M. *et al.* Doping semiconductor nanocrystals. *Nature* **436**, 91–94 (2005). <https://doi.org/10.1038/nature03832>
- [12] - May, P. W., Ludlow, W. J., Hannaway, M., Heard, P. J., Smith, J. A., & Rosser, K. N. (2008). Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. *Diamond and Related Materials*, 17(2), 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.11.005>
- [13] - Coffinier, Y., Szunerits, S., Jama, C., Desmet, R., Melnyk, O., Marcus, B., Gengembre, L., Payen, E., Delabouglise, D., & Boukherroub, R. (2007). Peptide immobilization on amine-terminated boron-doped diamond surfaces. *Langmuir*, 23(8), 4494–4497. <https://doi.org/10.1021/la063440y>
- [14] - Szunerits, S., Boukherroub, R. Different strategies for functionalization of diamond surfaces. *J Solid State Electrochem* **12**, 1205–1218 (2008). <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0473-3>
- [15] - Dorman, G., & Prestwich, G. D. (1994). Benzophenone photophores in biochemistry. *Biochemistry*, 33(19), 5661–5673. <https://doi.org/10.1021/bi00185a001>
- [16] - Yang, W., Baker, S. E., Butler, J. E., Lee, C. S., Russell, J. N., Shang, L., ... & Hamers, R. J. (2005). Electrically addressable biomolecular functionalization of conductive nanocrystalline diamond thin films. *Chemistry of materials*, 17(5), 938–940. <https://doi.org/10.1021/cm048060h>
- [17] - Allongue, P., Delamar, M., Desbat, B., Fagebaume, O., Hitmi, R., Pinson, J., & Savéant, J. M. (1997). Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts. *Journal of the American Chemical Society*, 119(1), 201–207. <https://doi.org/10.1021/ja963354s>

- [18] - Nichols, B. M., Butler, J. E., Russell, J. N., & Hamers, R. J. (2005). Photochemical functionalization of hydrogen-terminated diamond surfaces: A structural and mechanistic study. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(44), 20938–20947. <https://doi.org/10.1021/jp0545389>
- [19] – Cisco Systems, inc, Introdução a fibras ópticas, dB, atenuação e medições, (2005). https://www.cisco.com/c/pt_br/support/docs/optical/synchronous-digital-hierarchy-sdh/29000-db-29000.html (Acessado a 16-8-2022).
- [20] - Zhang, Y. F., Zhang, F., Gao, Q. J., Peng, X. F., & Lin, Z. D. (2001). The roles of argon addition in the hot filament chemical vapor deposition system. *Diamond and Related Materials*, 10(8), 1523–1527. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(01\)00383-1](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00383-1)
- [21] - Amaral, M., Fernandes, A. J. S., Vila, M., Oliveira, F. J., & Silva, R. F. (2006). Growth rate improvements in the hot-filament CVD deposition of nanocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials*, 15(11-12 SPEC. ISS.), 1822–1827. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.07.024>
- [22] - You, M. S., Hong, F. C. N., Jeng, Y. R., & Huang, S. M. (2009). Low temperature growth of highly transparent nanocrystalline diamond films on quartz glass by hot filament chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 18(2–3), 155–159. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.07.015>
- [23] - Neto, M. A., Silva, E. L., Ghumman, C. A., Teodoro, O. M., Fernandes, A. J. S., Oliveira, F. J., & Silva, R. F. (2012). Composition profiles and adhesion evaluation of conductive diamond coatings on dielectric ceramics. *Thin Solid Films*, 520(16), 5260–5266. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.049>
- [24] - Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2001). Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical review B*, 64(7), 075414. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.075414>
- [25] - Kuzmany, H., Pfeiffer, R., Salk, N., & Günther, B. (2004). The mystery of the 1140 cm⁻¹ Raman line in nanocrystalline diamond films. *Carbon*, 42(5–6), 911–917. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.12.045>
- [26] - Nemanich, R. J., Glass, J. T., Lucovsky, G., & Shroder, R. E. (1988). Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films. In *Journal of Vacuum Science & Technology A*:

Vacuum, Surfaces, and Films (Vol. 6, Issue 3, pp. 1783–1787).
<https://doi.org/10.1116/1.575297>

[27] - Roy, M., George, V. C., Dua, A. K., Raj, P., Schulze, S., Tenne, D. A., Salvan, G., & Zahn, D. R. T. (2002). Feed gas dependence of the surface nanophase on HFCVD grown diamond films studied by surface enhanced Raman spectroscopy. *Applied Surface Science*, 191(1–4), 334–337.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00215-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00215-5)

[28] - Zhang, H. Bin, Lin, G. D., Zhou, Z. H., Dong, X., & Chen, T. (2002). Raman spectra of MWCNTs and MWCNT-based H₂-adsorbing system. *Carbon*, 40(13), 2429–2436. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00148-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00148-3)

[29] - Wild, C., Herres, N., & Koidl, P. (1990). Texture formation in polycrystalline diamond films. *Journal of Applied Physics*, 68(3), 973–978.
<https://doi.org/10.1063/1.346663>