

## CRESCIMENTO DE ELETRODOS DE DIAMANTE SOBRE SUBSTRATO DE TITÂNIO COM DIFERENTES NÍVEIS DE DOPAGEM

**Marcela Dalprat Alegre<sup>1</sup>, Fernanda Lanzoni Migliorini<sup>2</sup>, Neidenêi Gomes Ferreira<sup>3</sup>**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais/LAS,  
Avenida dos Astronautas, 1758, Jardim da Granja, São José dos Campos - SP.  
[marcela.dalprat@gmail.com](mailto:marcela.dalprat@gmail.com)<sup>1</sup>, [flanzoni@las.inpe.br](mailto:flanzoni@las.inpe.br)<sup>2</sup>, [neidenei@las.inpe.br](mailto:neidenei@las.inpe.br)<sup>3</sup>

**Resumo-** Neste trabalho foi realizado o crescimento e a caracterização de filmes de diamante microcristalinos dopados com boro sobre substratos de Titânio (Ti), crescidos pela técnica da deposição química a partir da fase de vapor (“*Chemical Vapor Deposition*”- CVD) utilizando um reator de filamento quente. A caracterização morfológica, qualidade e estrutura desses materiais foram realizadas através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Espalhamento Raman e a Difração de Raios X. As análises das caracterizações evidenciaram a formação de filmes morfológicamente homogêneos, bem aderidos à superfície do Ti e caracterizados pelo controle da dopagem.

**Palavras-chave:** Diamante Dopado com Boro, Titânio.

**Área do Conhecimento:** Engenharias.

### Introdução

A tecnologia de crescimento de diamante microcristalinos (MCD - “*Microcrystalline Diamond*”) vem evoluindo consideravelmente nos últimos anos devido às suas excepcionais propriedades mecânicas, térmicas, químicas e óticas, tornando esse material uma escolha ideal para inúmeras aplicações (MARTÍNEZ-HUITLE, 2007), como por exemplo, para a área aeroespacial, biomédica, e eletroquímica (ALMEIDA et al., 2007). Por essa razão, há algumas décadas, esse assunto atraiu o interesse dos cientistas, o qual foi ainda reforçado com a descoberta da possibilidade de produzir filmes de diamante policristalino com propriedades mecânicas e eletrônicas que se comparam às do diamante natural (MARTÍNEZ-HUITLE, 2007).

Como o diamante, o Titânio (Ti) tem sido estudado ao longo das últimas seis décadas como um material atrativo para diversas aplicações estruturais e biomédicas, pois possui excelentes propriedades físico-químicas como, baixa densidade, ductilidade, excelente resistência à corrosão, alto ponto de fusão, biocompatibilidade, além de ser um material economicamente viável (MIGLIORINI, 2011; LIU et al., 2004). Assim, recobrando-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.

Uma possibilidade de aplicação dos filmes de diamante em substratos de Ti é a utilização destes como materiais eletrônicos, e para isso foi necessário produzir filmes de diamante altamente dopados com boro (“*Boron Doped Diamond*”-

BDD) tornando o material com características de semicondutor a semi-metálico. Os métodos normalmente empregados na dopagem de diamante CVD com boro podem ser realizados após o crescimento do filme de diamante, como a difusão térmica, a implantação de íons e durante o processo de crescimento que consiste na dissolução de um composto de boro num solvente. Este tipo de dopagem leva a resultados melhores em termos de homogeneidade de dopagem ao longo do volume de diamante crescido (SILVA et al., 1999). A partir disso, 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.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de eletrodos de diamante sobre substratos de Ti com diferentes concentrações de dopagem (5000, 15000 e 30000 ppm), os quais foram preparados através da técnica de deposição química a partir da fase de vapor (CVD) utilizando um reator de filamento quente. Com isso, são discutidas as características morfológicas e estruturais dos filmes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e sua qualidade por Espectroscopia de Espalhamento Raman e por Difratometria de Raios X.

### Metodologia

Filmes de diamante microcristalinos foram crescidos através da técnica CVD em um reator de filamento quente, utilizando uma mistura gasosa constituída por 99% de H<sub>2</sub> e 1% de CH<sub>4</sub> em um

fluxo total dos gases de 200 sccm (“*standard centimeter cubic per second*”). A temperatura e a pressão do reator foram mantidas em 650 °C e 40 Torr, respectivamente. A distância entre os filamentos e o substrato foi de 5 mm, em um período de deposição de 7 h. Os substratos utilizados consistem em chapas de Ti nas dimensões de 2,5 x 2,5 cm. Para melhorar a densidade de nucleação, foi realizado, um pré-tratamento na superfície das placas de Titânio, que consiste de maneira geral em uma incisão mecânica por jateamento com pérolas de vidro, cujo objetivo principal é aumentar a rugosidade (MIGLIORINI, 2011). A superfície assim tratada garante melhor adesão do filme de diamante pela maior área efetiva da reação, e aumento da taxa de nucleação (MIGLIORINI, 2011). A partir disso, a mesma foi limpa com água e acetona em banho de ultrassom, com a finalidade de retirar gorduras e quaisquer outras impurezas, e logo depois, preparada para o crescimento por semeadura com pó de diamante (0,25 µm) suspenso em hexano, também em banho de ultrassom.

Para o processo de dopagem dos filmes de diamante DDB, fez-se passar hidrogênio através de um borbulhador contendo óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dissolvido em metanol (CH<sub>3</sub>OH), o qual é arrastado até a entrada dos gases no reator. Para o arraste do boro contido no borbulhador é necessário controlar parâmetros que o influenciam diretamente, como por exemplo, a temperatura, a pressão do hidrogênio e o fluxo do hidrogênio. O fluxo de hidrogênio para o interior do reator foi controlado através de um rotâmetro que foi mantido em 40 sccm, a pressão do hidrogênio no borbulhador foi mantida em 750 Torr e a temperatura em 30°C.

Quando B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é dissolvido em CH<sub>3</sub>OH, trimetilborato (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>B é produzido, sendo, provavelmente, a substância contendo boro adicionado à fase gasosa de crescimento (BRAGA, 2008). Essa dopagem foi realizada durante o processo de crescimento do filme de diamante, utilizando diversas soluções de diferentes concentrações de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolvido em metanol que variaram de 5000, 15000 e 30000 ppm de átomos de boro em relação aos átomos de carbono do metanol. Para todos os experimentos realizados, os parâmetros foram mantidos os mesmos, variando apenas a concentração de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolvido em metanol.

## Resultados

Para o estudo da morfologia dos filmes de diamante dopados com boro, foram realizadas caracterizações morfológicas através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, onde foi possível observar que todos os filmes cresceram

em toda a extensão do substrato sem a presença de fissuras e delaminações, como pode ser observado na Figura 1.

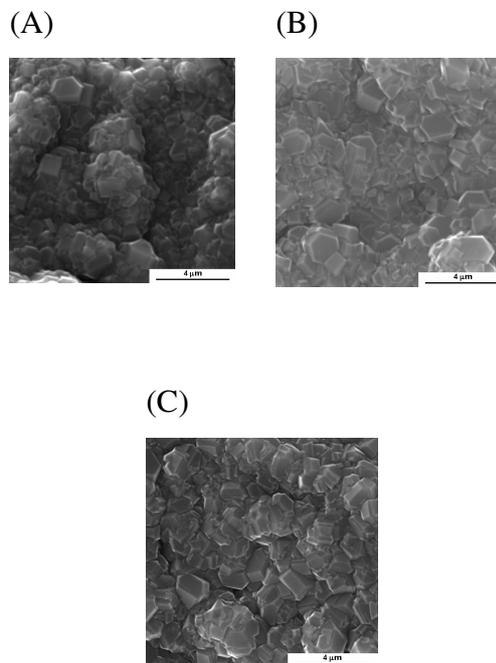


Figura 1 - Imagem obtida por MEV dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio com diferentes níveis de dopagem por um tempo de deposição de 7h: A) 5000 ppm, B) 15000 ppm, c) 30000 ppm.

A espectroscopia Raman é geralmente utilizada na caracterização da estrutura e qualidade dos filmes de diamante. A Figura 2 apresenta os espectros dos filmes cujas concentrações de dopagem foram de 5000, 15000 e 30000 ppm.

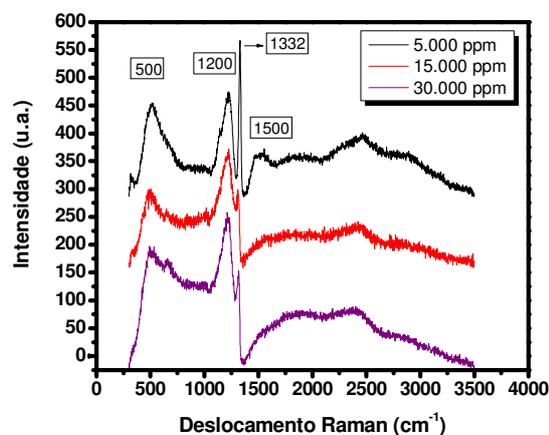


Figura 2: Espectros de espalhamento Raman dos filmes de diamante crescidos em substratos de titânio em diferentes níveis de dopagem.

Os difratogramas de Raios X obtidos neste trabalho foram coletados num ângulo de incidência de  $1^\circ$  ao longo da faixa de  $30^\circ$  a  $100^\circ$ . Por esta geometria de ângulo rasante, a profundidade de penetração dos Raios X é grandemente reduzida, favorecendo a identificação das fases presentes nos filmes DDB. Outra característica deste método é que permite iluminar uma área maior da amostra, podendo-se detectar camadas finas (MIGLIORINI, 2011). Os difratogramas estão apresentados na Figura 3 para os filmes com diferentes níveis de dopagem.

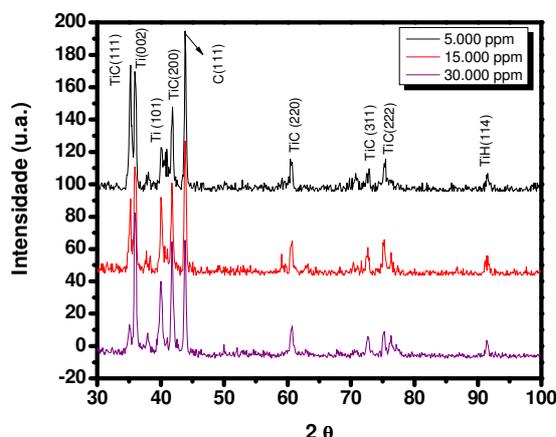


Figura 3: Espectro Raios X de filmes DDB com diferentes níveis de dopagem.

## Discussão

Através das imagens obtidas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (Figura 1) foi possível observar que foram crescidos filmes completamente fechados e homogêneos, sem a presença de delaminações e rachaduras. Este fato é muito importante, pois o crescimento de diamante sobre substratos de Ti apresenta problemas relacionados com a diferença entre coeficiente de expansão térmica destes dois materiais (Ti e diamante), causando um stress extrínseco, e outros ainda, relacionados com a formação de fases intermediárias composta principalmente pelas fases hidreto de titânio e carbeto de titânio. (MIGLIORINI, 2011). A formação dessas fases está diretamente relacionada com as condições de crescimento, as quais podem fragilizar as amostras e formar rachaduras e delaminações nos filmes de diamante. Desde modo, é muito importante o estudo dos melhores parâmetros de crescimento dos filmes de diamante sobre substratos de titânio.

Os espectros Raman das amostras apresentaram um mesmo comportamento quanto aos picos obtidos, conforme mostrado na Figura 2. Os resultados mostraram a presença da linha característica do diamante em  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Foi observado também, que a partir de concentrações mais elevadas de dopagem surge um pico em  $1200\text{ cm}^{-1}$ , que é devido à presença de uma concentração muito alta de boro causando uma distorção na rede cristalina do diamante (ZHANG et al., 1996; MAY et al., 2008), sendo que é possível observar um aumento desse pico com o aumento do nível de dopagem. A banda em torno de  $1580\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à banda-G (bandas gráficas) referentes às ligações do tipo  $sp^2$ . E, além das bandas já citadas, foi possível observar o aparecimento de uma banda em torno de  $500\text{ cm}^{-1}$ , devido aos modos de vibração de pares de boro (SILVA et al., 1999). Observando-se a região de segunda ordem do espectro o maior pico está próximo de  $2500\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde ao dobro do número de onda em  $1200\text{ cm}^{-1}$ , sendo que este pico em  $2500\text{ cm}^{-1}$  é denominado como de segunda ordem dessa vibração (MIGLIORINI, 2011).

Através dos difratogramas de Raios X, pode-se observar claramente os picos em  $2\theta$  correspondente a  $44^\circ$  e  $75,5^\circ$  das difrações dos raios-X pelos planos cristalográficos (111) e (220) respectivamente da fase de carbono diamante, confirmando a presença de cristalinidade deste material (BRAGA et al., 2008). Os difratogramas mostram a formação da fase TiC relacionada aos picos (111), (200), (220), (311) e (222), assim com a fase TiH relacionada ao pico (114) e da fase do Ti relacionadas as picos (002) e (101) (BRAGA et al., 2008).

## Conclusão

Mesmo com todos os desafios existentes para o crescimento em substratos de Ti 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. Através das análises de Raman e Raios X foi possível comprovar a alta qualidade dos filmes e os picos característicos relacionados com a presença do diamante assim como a influência do dopante nestes espectros. Outra importante contribuição deste trabalho foi à produção de diamante dopado com boro depositado sobre substratos de titânio motivando a sugestão do uso destes como materiais eletrônicos.

## Agradecimentos

A FAPESP e a CNPq pelo apoio financeiro.

- SILVA, L. L. G., FERREIRA, N. G., CORAT, E. J., TRAVA-AIROLDI, V. J., ILHA, K. Electrochemical Study with Diamond electrode at Different Levels of Boron Doping. In: Electrochemical Society 196th Meeting, 1999, Honolulu - Hawaii. Proceedings do Electrochemical Society 196th Meeting, 1999. v. VI. p. 518-523.

## Referências

- ALMEIDA, E.C; AZEVEDO, A. F.; BALDAN, M. R.; BRAGA, N. A.; ROSOLEN, J. M.; FERREIRA, N. G. Nanocrystalline diamond/carbon felt as a novel composite for electrochemical storage energy in capacitor. **Chemical Physics Letters**, v. 438, n. 1-3, p. 47-52, April 2007.

- BRAGA, N. A. **Filmes de Diamante-CVD sobre substratos de Titânio Puro Poroso: Uma Proposta para Aplicação como Eletrodo**. 2008. 198 f. Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, São Paulo.

-BRAGA, N. A.; CAIRO, C. A. A.; ALMEIDA, E. C.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. From micro to nanocrystalline transition in the diamond formation on porous pure titanium. **Diamond e Related Materials**, v. 17, n. 11, p. 1891-1896, November 2008.

- LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Material Science and Engineering: R: Reports**, v. 47, n. 3-4, p. 49-121, December 2004.

- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Conductive diamond electrodes for water purification. **Materials Research**, v. 10, n. 4, p. 419-424, 2007.

- MAY, P. W., LUDLOW, W. J., HANNAWAY, M., HEARD, P. J., SMITH, J. A., ROSSER, K. N. Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 17, n. 2, p. 105-117, February 2008.

- MIGLIORINI, F. L. **Produção e caracterização de eletrodos de diamante dopados com boro crescidos sobre titânio, aplicados na degradação de corante têxtil**. 2011. 115 f. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, São Paulo.

- SILVA, L. L. G.; CORAT, E. J.; BARROS, R. C. M.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; LEITE, N. F.; ILHA, K. Crescimento de diamante dopado com boro para eletrodos de uso em eletroquímica. **Materials Research**, v. 2, n. 2, p. 99-103, 1999.