



Eduardo Luis Trindade da Silva **Síntese de filmes de diamante nanocristalino dopado com boro para aplicação em microeléctrodos**



Eduardo Luis Trindade da Silva **Síntese de filmes de diamante nanocristalino dopado com boro para aplicação em microeléctrodos**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais – 2º Ciclo, realizada sob a orientação científica do Dr. Filipe José Alves de Oliveira, Investigador Auxiliar do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro e do Dr. Mikhail L. Zheludkevich, Investigador Auxiliar do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro do POCTI no âmbito
do III Quadro Comunitário de Apoio.

Apoio financeiro da FCT e do FSE no
âmbito do III Quadro Comunitário de
Apoio.

o júri

Presidente

Prof. Dr. Joaquim Manuel Vieira

professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Carlos José Macedo Tavares

professor auxiliar do Depto. de Física da Universidade do Minho

Prof. Dr. Augusto Luís Barros Lopes

professor auxiliar da Universidade de Aveiro

Dr. Filipe José Alves de Oliveira

investigador auxiliar da Universidade de Aveiro

Dr. Mikhail L. Zheludkevich

investigador auxiliar da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Dr. Filipe Oliveira e ao Dr. Mikhail Zheludkevich por me terem orientado ao longo deste trabalho e ao Prof. Dr. Rui Silva pelo apoio prestado sem o qual este trabalho nunca teria sido concretizado. Do mesmo modo agradeço à Mestre Ermelinda Salgueiredo, à Dra. Flávia Almeida, à Dra. Margarida Amaral e especialmente ao Dr. Miguel Neto, por toda a ajuda e disponibilidade que demonstraram ao longo deste tempo de trabalho.

Deixo também aqui o meu apreço e gratidão ao Dr. António Fernandes e ao Dr. Alexandre Bastos pela colaboração prestada.

Agradeço aos meus pais, pelo imenso apoio e incentivo que me deram ao longo de todos estes anos, sem os quais nunca poderia ter chegado a realizar este trabalho e aos meus amigos, com quem passei e passo tão bons momentos, que me proporcionaram a alegria e entusiasmo para enfrentar mais este desafio que me foi proposto.

palavras-chave

Diamante nanocristalino, ultramicroeléctrodos, HFCVD

resumo

O presente trabalho incidiu sobre a produção de filmes finos de diamante nanocristalino dopado com boro (BDNCD) obtidos por deposição química em fase vapor assistida por filamento quente (HFCVD) sobre filamentos de tungsténio afiados electroquimicamente. O objectivo último foi o da fabricação de ultramicroeléctrodos (UMEs) revestidos com diamante condutor eléctrico, para aplicação na área da química electroanalítica, prevendo uma melhoria de desempenho relativamente a eléctrodos de outros materiais ou de maiores dimensões. Durante o trabalho desenvolveram-se várias técnicas e equipamento necessários para: i) o afiamento das pontas de tungsténio; ii) a adição de boro à linha de gases do reactor HFCVD; iii) a medida eléctrica da resistividade dos filmes de BDNCD e iv) para o isolamento dos filamentos com um material polimérico, necessário à obtenção do UME.

Realizou-se um estudo prévio à fabricação de UMEs, utilizando substratos de silício e de nitreto de silício com o intuito de se obterem filmes contínuos de BDNCD, que incidiu essencialmente na variação das razões de gases CH_4/H_2 e $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$. Posteriormente, o trabalho com os UMEs foi efectuado utilizando como substratos filamentos de tungsténio afiados electroquimicamente. Utilizaram-se razões de CH_4/H_2 variáveis de 0,05 a 0,07, e razões de $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$ entre 0,03 e 0,43. Foram usadas temperaturas de substrato de 670, 685 e 700 °C, enquanto que a temperatura do filamento variou entre 2300 e 2350 °C. Os valores de pressão total situaram-se na gama de 50-90 mbar. O dopante utilizado foi o boro, através da dissolução de B_2O_3 em etanol, numa concentração de B/C de 15000 ppm e o arrasto da mistura foi feito com árgon através de um borbulhador. O isolamento dos UMEs foi feito com resina termoendurecível.

A caracterização das amostras foi efectuada por microscopia electrónica de varrimento (SEM) e espectroscopia de Raman. Efectuaram-se também medidas de resistividade dos filmes de BDNCD com uma sonda eléctrica de 4 pontas. Para efectuar a caracterização electroquímica, submeteu-se um dos UMEs fabricados a vários varrimentos de voltametria cíclica numa solução de NaCl 0,05 M.

Como principais resultados deste trabalho há a salientar o facto de se terem obtido filamentos de tungsténio afiados com raio inferior a 80nm, que foram completamente revestidos com um filme de BDNCD após apenas 30min de deposição. Relativamente às condições de deposição dos filmes, verificou-se um efeito na redução da taxa de crescimento dos filmes de BDNCD com o aumento das razões CH_4/H_2 e $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$. O aumento da última razão resultou também na diminuição do tamanho de grão nos filmes depositados sobre nitreto de silício e na diminuição da resistividade eléctrica desses mesmos filmes. Na deposição sobre filamentos afiados de tungsténio, verificou-se ainda um efeito homogeneizador da superfície com o aumento da razão $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$. A caracterização electroquímica por voltametria cíclica de um filamento isolado demonstrou um comportamento estável do UME no primeiro varrimento, com um intervalo de potencial de trabalho de $\sim 2,25$ V em solução de NaCl 0,05M. Nos varrimentos seguintes o isolamento polimérico cedeu, levando a solução a reagir com o substrato de tungsténio na zona não revestida a BDNCD.

keywords

Nanocrystalline diamond, ultramicroelectrodes, HFCVD

abstract

The present work focused on the deposition of thin boron doped nanocrystalline diamond (BDNCD) films on electrochemically etched tungsten filaments by the hot filament assisted CVD method (HFCVD). The ultimate goal was the fabrication of ultramicroelectrodes (UMEs) coated with electrically conductive diamond for use on electroanalytical chemistry field, where these electrodes should present a superior performance relatively to macroelectrodes and to electrodes made from other materials. During the execution of the work several techniques and pieces of equipment had to be developed or adapted in order to: i) thin the tungsten filament tips; ii) add boron to HFCVD reactor gas feed line; iii) measure the electrical resistivity of flat BDNCD films and to iv) insulate the tungsten tips with a polymeric material and thus obtain the UMEs. Previously to the fabrication of UMEs, a preliminary study for the development of fully closed and continuous BDNCD films was carried out using silicon (Si) and silicon nitride (Si_3N_4) ceramic substrates. The main parameters were the CH_4/H_2 and $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$ ratios and the substrate temperature. The work done with the UMEs was carried out using electrochemically etched tungsten tips as the substrate material. Variable CH_4/H_2 ratios in the range of 0.05-0.07 were used as well as $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$ ratios within the values of 0.03-0.43. For the substrate three different temperatures of 670, 685 and 700 °C were used, while the filament temperature was varied between 2300 and 2350 °C. The total system pressure in the reaction chamber was varied between 50 and 90 mbar. Boron was the used doping agent by solving B_2O_3 in ethanol, with a B/C content of 15000 ppm and the solution was then dragged with argon gas through a bubbler.

The UME insulation was carried out with epoxy resin. For the sample characterization, Scanning Electron Microscopy (SEM) was used as well as Raman spectroscopy. Four point probe electrical resistivity measurements of BDNCD films were also done on flat substrates. The cyclic voltammetry technique was used for the characterization of a UME in a NaCl 0.05M solution. The production of very sharp tungsten tips fully coated with a BDNCD coating after just 30 min is one of the main outcomes of this work. The growth rate of the coatings decreases with the increasing of the CH_4/H_2 and $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$ ratios. Increasing the latter also results in decreased grain size and diminished electrical resistivity of BDNCD coatings produced over silicon nitride substrates. For the tungsten tips, larger $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$ ratios result in smoother surfaces. The first sweep of the cyclic voltammetry testing of a epoxy resin insulated UME showed a stable behaviour with a potential window of $\sim 2.25\text{V}$ in a 0.05M NaCl solution. After a few sweeps the polymeric insulating layer failed, allowing the solution to react with the uncoated tungsten substrate.

Índice

Introdução.....	1
Capítulo I - Revisão Bibliográfica	
I.1 Deposição de Filmes de Diamante por HFCVD	7
I.1.1 Preparação de substratos e mecanismo geral da reacção	7
I.1.2 Diamante nanocristalino.....	10
I.1.3 Diamante nanocristalino dopado com boro (BDNCD)	14
I.2 Mecanismos de condução eléctrica no diamante CVD	15
I.2.1 NCD não dopado	15
I.2.2 BDNCD	17
I.3 A Dupla Camada Eléctrica e a Cinética das Reacções de Eléctrodo	21
I.4 Electroquímica do Diamante	23
I.5 Ultramicroeléctrodos vs Macroeléctrodos.....	25
I.6 Enquadramento do trabalho.....	30
Capítulo II - Parte Experimental	
II.1 Afiamento dos filamentos	33
II.1.1 Selecção dos filamentos	33
II.1.2 Sistema de afiamento	33
II.1.3 Condições de afiamento	35
II.2 Filmes de diamante nanocristalino dopado com boro (BDNCD)	40
II.2.1 Reactor HFCVD e adição de boro	40
II.2.2 Pré-tratamento de substratos planos e de filamentos afiados.....	43
II.2.3 Deposição de filmes de BDNCD	44
II.3 Isolamento dos UMEs	45
II.3.1 Isolante e equipamento desenvolvido	46

II.3.2 Técnica de aplicação do isolamento.....	48
II.4 Caracterização das amostras	48
II.4.1 Caracterização morfológica e química.....	48
II.4.2 Caracterização eléctrica dos filmes sobre substratos planos.....	49
II.4.3 Caracterização electroquímica dos UMEs	50

Capítulo III - Resultados e Discussão

III.1 Filmes sobre substratos planos	53
III.1.1 Substratos de silício	53
III.1.2 Substratos de nitreto de silício.....	58
III.2 UMEs.....	62
III.3 Revestimento com BDNCD	68
III.3.1 Efeito da espessura na geometria do UME.....	69
III.4 Características microestruturais dos filmes dopados com boro.....	72
III.4.1 Efeito da razão (Ar+B)/H ₂	72
III.4.2 UMEs de BDMCD	79
III.4.1 Isolamento dos UMEs.....	83
III.4.2 Caracterização electroquímica.....	84

Capítulo IV - Conclusões e Trabalho Futuro

IV.1 Conclusões.....	91
IV.2 Trabalho futuro	92

Lista de Tabelas

Tabela I.1.1 – Morfologia dos filmes em função da densidade de nucleação e taxa de nucleação secundária [adaptado da referência 13].	11
Tabela I.5.1 - Coeficiente de transferência de massa para as diversas geometrias de UME [28].	26
Tabela II.1.1 – Imperfeições na geometria das pontas de tungstênio devido a erros do operador.....	38
Tabela III.1.1 – Condições experimentais utilizadas na deposição de BDNCD sobre substratos de silício.....	53
Tabela III.1.2 – Condições experimentais utilizadas na deposição de BDNCD sobre substratos de nitreto de silício.	59
Tabela III.1.3 – Resistividade eléctrica dos filmes de BDNCD depositados sobre nitreto de silício, medida com a sonda eléctrica de 4 pontas.....	61
Tabela III.2.1 - Valores típicos de parâmetros geométricos de pontas de tungstênio afiadas electroliticamente a partir de filamentos de 250µm de diâmetro.	65
Tabela III.3.1 – Condições de deposição dos filmes de BDNCD sobre filamentos de tungstênio afiados.....	69

Lista de Figuras

Figura I.1.1 – Método HFCVD para o diamante [adaptado da referência 11].	8
Figura I.1.2 – Mecanismo de crescimento dos filmes de diamante pelo método CVD, em atmosferas ricas em hidrogénio [adaptado da referência 11]	10
Figura I.2.1 – Representação esquemática de: a) mecanismo de dopagem por transferência de carga superficial, e b) da equalização dos níveis de Fermi na região interfacial [adaptado da referência 20].	16
Figura I.2.2 – Representação esquemática do efeito da introdução de átomos aceitadores [adaptado da referência 23].	18
Figura I.2.3 – Efeito da inserção do boro na rede cristalina do diamante: a) sem aplicação de campo eléctrico e b) com aplicação de campo eléctrico [adaptado da referência 23].	18
Figura I.2.4 – Banda de impurezas formada no BDNCD fortemente dopado. Formação da banda de impurezas: a) acima da banda de valência; b) no topo da banda de valência; c) abaixo da banda de valência [adaptado da referência 25].	19
Figura I.2.5 – Modelo representativo do complexo boro-hidrogénio [adaptado da referência 25].	20
Figura I.3.1- Dupla camada eléctrica na interface solução/eléctrodo [adaptado da referência 28].	22
Figura I.5.1 – Arranjos experimentais de eléctrodos utilizados numa medição electroquímica. a) sistema de 2 eléctrodos; b) sistema de 3 eléctrodos.	27
Figura I.5.2 – Resistência descompensada, R_u , num sistema electroquímico [adaptado da referência 28].	28
Figura I.5.3 – Volume de solução por onde passa a corrente entre um macroeléctrodo e um UME [adaptado da referência 28].	29
Figura II.1.1 – Montagem experimental utilizada para o afiamento electroquímico de filamentos de tungsténio.	35
Figura II.1.2 – Curvas típicas de afiamento: a) curva de um bom afiamento; b) curva de um afiamento em degrau; c) curva com pequenas quedas de corrente inconsequentes (dentro do círculo); d) curva de afiamento de uma ponta arredondada.	37
Figura II.2.1 – Reactor HFCVD utilizado no decorrer do trabalho: a) aspecto exterior da câmara arrefecida a água e janela para medição da temperatura dos filamentos; b) interior	

do reactor mostrando os eléctrodos (1), os filamentos (2), e o suporte do substrato com termopar (3).	41
Figura II.2.2 – Circuito de gases utilizado na deposição de BDNCD pelo método HFCVD. 1.Reactor HFCVD; 2.Válvula de agulha; 3.Válvula de esfera; 4.Borbulhador; 5.MFCs; 6.Garrafas de gás.	42
Figura II.2.3 – Sistema de fixação das pontas de tungsténio usado para a deposição de BDNCD. 1. Eléctrodos; 2. Suporte do substrato; 3. Ponta de tungsténio.	45
Figura II.3.1 – Esquema ilustrativo do primeiro método de isolamento de UMEs por arrasto. 1.Gota de resina epoxy; 2. Filamento de W revestido a BDNCD; 3.Sistema de arrasto do filamento.	46
Figura II.3.2 - Montagem experimental utilizada para o isolamento dos UMEs onde se pode visualizar o microscópio óptico (1) e o sistema de arrasto do filamento (2).	47
Figura II.3.3 – Esquema representativo da Fig. II.3.2: 1 - microscópio óptico; 2 - micrómetro para controlar o arrasto do filamento; 3 - UME. Na caixa: vista de cima de UME mergulhado em resina epoxy contida na fenda do parafuso.	47
Figura II.4.1 – Sonda eléctrica de 4 pontas.	49
Figura III.1.1 – Vista de topo e da secção transversal dos filmes de BDNCD produzidos com razões de CH ₄ /H ₂ de: a, b) 0,05 - S4; c, d) 0,06 - S5; e, f) 0,071 - S6.	55
III.1.2 – Microfotografias SEM da superfície e da secção transversal das amostras S1 (a,b), S2 (c,d) e S3 (e, f) com razões (Ar+B)/H ₂ de, respectivamente 0,017, (S1), 0,033 (S2) e 0,043 (S3).	57
Figura III.1.3 - Superfície das amostras com razões de (Ar+B)/H ₂) de: a) 0,07 (N1), b) 0,21 (N2) e c) 0,43 (N3).	60
Figura III.1.4 – Espectros de μ -Raman dos filmes de BDNCD depositados em nitreto de silício com indicação dos picos característicos do NCD não dopado associados à presença de: a), d) trans-poliacetileno (1150 cm ⁻¹ , 1480 cm ⁻¹); b) diamante (1332 cm ⁻¹); c) banda D (1350 cm ⁻¹); e) banda G (1580 cm ⁻¹).	62
Figura III.2.1 – Dimensões características de um UME.	63
Figura III.2.2 – Curvas de afiamento típicas de um controlo adequado (a,b) e de um posicionamento inadequado do filamento junto ao menisco (c,d)	64
Figura III.2.3 – Variação do raio da extremidade e do ângulo de abertura das pontas de tungsténio a) e b) ponta A; c) e d) ponta B; e) e f) ponta C	65
Figura III.2.4 – Defeitos diversos decorrentes de manuseamento inadequado das amostras. a, b) Posição indevida do filamento e deformação plástica na ponta; c, d) deformação	

plástica na ponta; e, f) ponta em degrau e deformação plástica na extremidade; g, h) extremidade excessivamente longa e fissurada.	67
Figura III.3.1 – Micrografias da amostra W8 antes (a, b) e depois da deposição (c, d) e da amostra W5, antes (e, f) e após revestimento com BDNCD (g, h).	71
Figura III.3.2 – a) amostra W8 após revestimento onde são visíveis a zona não revestida (1) e a zona revestida com BDNCD (2); b, c) base do cone e início da zona cilíndrica da amostra W5 antes do revestimento; d, e) base do cone e início da zona cilíndrica da amostra W5, respectivamente, após revestimento com BDNCD.	72
Figura III.4.1 – Microestrutura das pontas de W revestidas com BDNCD: a, b) W1; c, d) W2; e, f) W3.	74
Figura III.4.2 – Espessura do filme de BDNCD depositado nas amostras a) W5, b) W6, c) W1.	75
Figura III.4.3 – Taxa de crescimento dos filmes de BDNCD em função da razão (Ar+B)/H ₂ nas amostras W1, W5 e W6.	75
Figura III.4.4 – Espectros de Raman das amostras W6, W9, W10 e W14 com indicação dos picos característicos do NCD não dopado associados à presença de: a), d) trans-poliacetileno (1150 cm ⁻¹ , 1480 cm ⁻¹); b) diamante (1332 cm ⁻¹); c) banda D (1350cm ⁻¹); e) banda G (1580 cm ⁻¹).	77
Figura III.4.5 – Tensões de 1) tracção e 2) de compressão a actuar nos filmes.	78
Figura III.4.6 – Desvio do pico característico do diamante nos espectros Raman devido à acção de 1) tensões de tracção e 2) tensões de compressão.	78
Figura III.4.7 – Amostra W5 em secção mostrando a boa adesão do filme após fractura da ponta do filamento revestido.	79
Figura III.4.8 – Filmes de BDMCD na amostra W11 (a-e) e filme de BDNCD na amostra W14 (f-i).....	81
Figura III.4.9 – Espectro de Raman das amostras depositadas com BDMCD, W11 e W12 com indicação dos picos característicos do MCD não dopado associados à presença de: a) diamante (1332 cm ⁻¹); b) banda D (1350 cm ⁻¹); c) banda G (1580 cm ⁻¹).	82
Figura III.4.10 – Micrografia da amostra W12, onde é possível distinguir no filme cristais de BDMCD.	82
Figura III.4.11 – UME isolado com verniz das unhas, revelando a presença de muitos buracos.	84
Figura III.4.12 – Progresso do processo de isolamento de um UME com resina epoxy.....	84

Figura III.4.13 – Amostra W13, utilizada na análise de voltametria cíclica. a) aspecto geral da ponta; b) microfotografia ampliada onde é visível e espessura reduzida do filme..... 85

Figura III.4.14 – a) Voltamograma da amostra W13 numa solução de NaCl 0,05M. b) ampliação da região central do voltamograma evidenciado a oxidação do tungsténio..... 86

Figura III.4.15 – UME W13 durante a voltametria cíclica, a) na ausência de polarização e b) e c) libertando activamente bolhas de hidrogénio, durante a aplicação de tensão, na zona cilíndrica do UME na zona onde termina o revestimento de BDNCD. 87

Introdução

Provavelmente nenhum outro material reúne em si mesmo uma tão vasta gama de propriedades extremas como as que apresenta o diamante. Conhecido principalmente pela sua dureza elevadíssima, é também o material com a maior condutividade térmica conhecida, com a maior tensão de ruptura dieléctrica (10^7 Vcm^{-1}) e muito baixa constante dieléctrica, entre outras. Deste modo, a investigação na tentativa de aperfeiçoar o fabrico de filmes de diamante e ampliar cada vez mais as aplicações inerentes ao mesmo tem sido uma constante, principalmente desde 1952 quando Eversole desenvolveu a deposição de diamante a partir da fase vapor (Chemical Vapour Deposition – CVD) que envolve uma mistura gasosa termicamente activada num rector a pressões subatmosféricas, por oposição às técnicas de alta pressão e alta temperatura (HPHT) para se obter diamante. A técnica viria a ser patenteada mais tarde, em 1962 [1], e o trabalho de Eversole foi confirmado em 1968 por Angus *et al.* [2].

Em meios tão agressivos como os que podem existir em aplicações electroquímicas, poucos materiais apresentam a estabilidade necessária para poderem desempenhar correctamente as funções requeridas. Em aplicações de electroanálise há todo o interesse em utilizar um material para eléctrodos que combine uma elevada estabilidade química em meios agressivos com propriedades eléctricas adequadas. Apesar de ser um material isolador por natureza, com uma ampla banda proibida ($\sim 5,45 \text{ eV}$), o diamante apresenta características de grande interesse, nomeadamente a sua estabilidade química e morfológica, mesmo em condições severas de acidez, e a elevadas temperaturas [3]. Por outro lado o diamante não forma óxidos à superfície, nem adsorve moléculas polares devido à sua superfície apolar, permitindo assim evitar a possível falha do eléctrodo devido ao bloqueio da passagem de electrões [4]. Deste modo, a dopagem de um material isolante com todas estas potencialidades, para o tornar condutor eléctrico, surgiu como um acontecimento lógico, em 1973, quando Pofperl *et al.* produziram pela primeira um diamante monocristalino dopado com boro [3]. O primeiro trabalho relativo à produção de filmes de diamante microcristalino dopado também com boro (boron doped microcrystalline diamond – BDMCD) utilizando o método CVD, surgiu simultaneamente com a integração do diamante na electroquímica em 1987 por Pleskov *et al.* [5]. A partir dessa data tem-se assistido a um progresso constante na investigação nesta área, sendo que Cooper *et al.* foram os primeiros a produzir microelctrodos utilizando revestimentos de diamante CVD [6]. A partir daí, a evolução do conhecimento nesta área levou à

constatação de que a deposição de filmes de diamante nanocristalino dopado com boro (boron doped nanocrystalline diamond- BDNCD), devido à sua ínfima rugosidade, permite a deposição de filmes com uma interface filme-substrato mais suave e menos porosa. Este sistema apresenta vantagens em relação aos que utilizam BDMCD, pois além de proporcionar uma melhoria significativa no isolamento do substrato, de modo a que este não reaja com a solução a analisar, permite simultaneamente a obtenção de eléctrodos mais finos e com raios de ponta de análise de dimensão sub-micrométrica.

Capítulo I

Revisão bibliográfica

I.1 Deposição de Filmes de Diamante por HFCVD

I.1.1 Preparação de substratos e mecanismo geral da reacção

O método de deposição química a partir da fase vapor (CVD - Chemical Vapour Deposition) consiste, como o próprio nome indica, na deposição de material sólido a partir de um gás ou mistura de gases. É uma técnica que contempla várias variantes, cuja principal diferença entre si é o método de activação térmica da fase gasosa. Esta pode ser assistida termicamente, por plasma, ou por combustão. Neste trabalho fez-se uso do método CVD assistido por filamento quente (Hot filament chemical vapour deposition - HFCVD) para a obtenção de filmes de diamante. Apesar das várias técnicas CVD existentes, as características do processo, são similares, consistindo a principal diferença na activação dos gases (Fig. I.1.1) [1].

Para a deposição de filmes de diamante pelo método CVD utiliza-se geralmente uma mistura de hidrogénio com cerca de 1-2,5% em volume de metano, que é termicamente activada pelo filamento quente cuja temperatura de trabalho se situa na faixa de 2200-2800 °C. Outros reagentes como acetona ou etanol podem ser utilizados em substituição do metano ou como mistura com este reagente, sendo também frequente a recorrência a misturas de H_2+CH_4+Ar , quando se pretende a obtenção de diamante nanocristalino. A deposição dos filmes é geralmente precedida por um processo de carburização em que a maior parte do carbono é consumido pelo filamento quente, motivo pelo qual apenas uma quantidade muito pequena de espécies de crescimento do filme atinge o substrato. Este período de carburização depende da temperatura do filamento, mas geralmente não é superior a 30 minutos [7].

O material mais utilizado como filamento para activação da mistura gasosa é o tungsténio, mas outros metais refractários também podem ser utilizados, como sejam o tântalo ou o rénio, sendo que este último, apesar de não formar carbonetos à superfície, dissolve uma grande quantidade de carbono, pelo que tem tendência a expandir e ficar extremamente frágil [1].

A facilidade com que é possível nuclear a fazer crescer filmes de diamante com uma boa adesão sobre um material com estrutura cristalográfica diferente depende da preparação do mesmo [8]. O silício, o nitreto de silício e substratos metálicos como

tungsténio ou cobalto fazem parte dos materiais que geralmente se utilizam. Por preparação do substrato entende-se uma riscagem da superfície com pó de diamante [9]. Essa riscagem pode ser efectuada manualmente ou por ultrasons, caso em que o pó é suspenso num solvente adequado (etanol, água, etc.). O efeito da riscagem cria pontos de nucleação para o crescimento do diamante e é tanto mais eficaz quanto menor for o tamanho de grão do pó de diamante utilizado [10]. É muito importante, no entanto, que a superfície do substrato não fique danificada pois isso afectaria decisivamente a homogeneidade do filme.

Na fase de deposição por HFCVD, a mistura gasosa entra numa região de activação térmica confinada a um pequeno volume em torno do filamento quente, onde se dá a decomposição do hidrogénio molecular em atómico, e a formação de radicais metilo e de outras espécies reactivas que se acredita não desempenharem um papel tão importante no crescimento do diamante, pelo menos em condições ricas em hidrogénio [1]. Através de um processo difusivo, as espécies atingem a superfície do substrato onde se dá a nucleação do filme, como se pode ver na representação esquemática da Fig. I.1.1 [11].

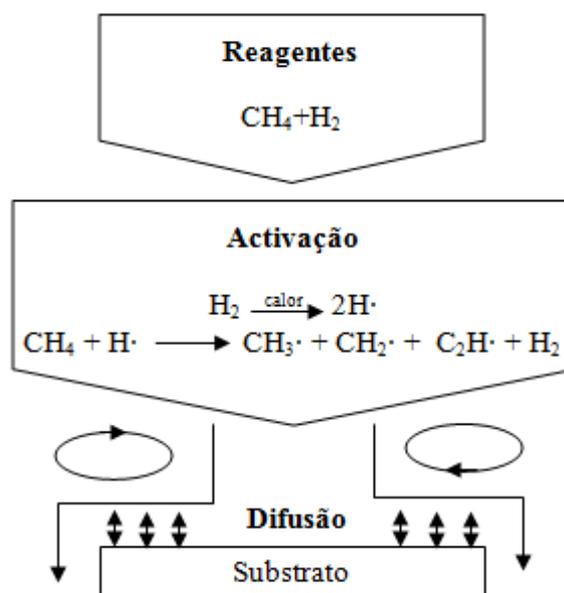


Figura I.1.1 – Método HFCVD para o diamante [adaptado da referência 11].

A nucleação do filme desenrola-se em 5 etapas: (1) o período de incubação, (2) a nucleação tridimensional de cristalites individuais sobre a superfície do substrato, (3) terminação da nucleação da superfície e subsequente crescimento tridimensional de cristalites individuais, (4) facetamento e coalescência com grãos vizinhos e (5) crescimento de um filme contínuo [9]. Neste processo, em condições ricas em hidrogénio, o crescimento de filmes de diamante dá-se sobretudo através da adição de radicais metilo ($\text{CH}_3 \cdot$) à superfície em crescimento [1]. Como se pode verificar no esquema da Fig. I.1.2, inicialmente ocorre a reacção de abstracção do hidrogénio (1) em que por acção do hidrogénio atómico se originam locais activos de crescimento, que ficam disponíveis para receber novos radicais metilo provenientes da fase gasosa, ou que simplesmente proporcionam a ligação entre átomos de carbono vizinhos na superfície (2), (3), (4), e assim sucessivamente.

A complexidade química de todos os fenómenos que ocorrem no interior de um reactor HFCVD implica que exista uma competição constante entre a deposição de fases sp^3 e sp^2 do carbono uma vez que há muitas reacções possíveis e a cinética de cada uma está intimamente dependente de várias variáveis como sejam a composição da mistura dos reagentes gasosos, a pressão, o fluxo de gases, a geometria do reactor, o tempo de permanência dos gases no interior do reactor e também a temperatura do substrato e dos filamentos [1]. A distância do substrato aos filamentos quentes, é também um parâmetro importante no decorrer do processo, uma vez que a região de activação fica situada numa pequena distância em redor dos filamentos quentes [11], e varia geralmente entre 1 e 10 mm.

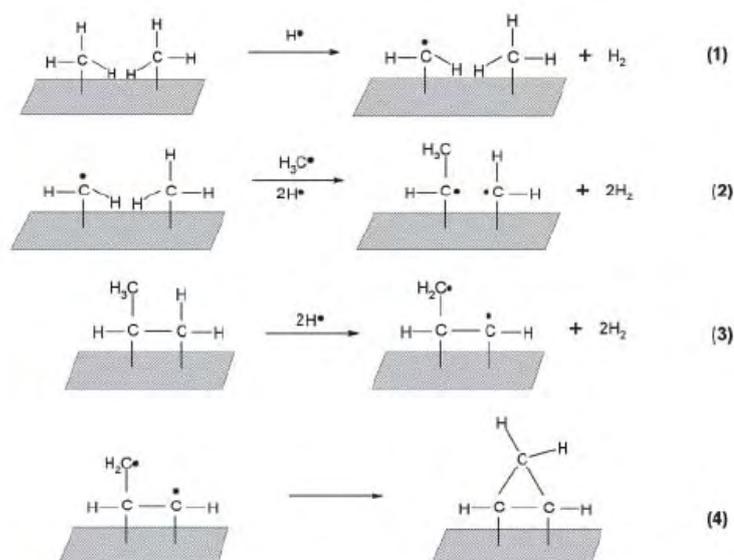


Figura I.1.2 – Mecanismo de crescimento dos filmes de diamante pelo método CVD, em atmosferas ricas em hidrogênio [adaptado da referência 11]

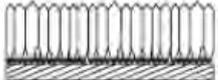
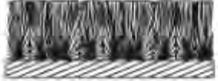
I.1.2 Diamante nanocristalino

O diamante nanocristalino (Nanocrystalline Diamond - NCD) apresenta algumas diferenças relativamente aos filmes de diamante microcristalino (Microcrystalline Diamond - MCD). A mais óbvia é o tamanho de grão, sendo que há alguma incoerência relativamente ao tamanho máximo de partícula, pois há autores que definem “nano” com um limite superior de 500 nm enquanto outros adoptam um limite de 100 nm, que é o que actualmente se utiliza. A observação destes dois tipos de morfologia faz salientar algumas diferenças logo à partida. O MCD apresenta um crescimento colunar de cristalites individuais bem definidas, podendo estas ter um tamanho submicrométrico se a densidade de nucleação for muito elevada [12]. O NCD é mais uniforme e apresenta um crescimento radial, o que visualmente resulta numa superfície muito mais suave e uniforme. A explicação para esta diferença reside no facto de que a deposição de diamante microcristalino contempla as 5 etapas de nucleação descritas no ponto anterior. Por sua vez, para que o crescimento de NCD ocorra, é necessário evitar as etapas de coalescência e de facetamento dos grãos de diamante. Para conseguir isto e garantir a deposição de filmes de NCD fechados e com o mínimo de rugosidade é necessário que se cumpram duas condições:

- Densidade de nucleação elevada no substrato
- Taxa de nucleação secundária (renucleação) elevada na superfície em crescimento

A densidade de nucleação define-se como o número de núcleos formados por unidade de superfície do substrato. A taxa de nucleação secundária pode ser descrita como o número de novos núcleos formados sobre a superfície em crescimento por unidade de tempo, ou seja, a formação de novos núcleos sobre as cristalites que se encontravam previamente em crescimento inibindo a sua coalescência e aperfeiçoamento. A primeira condição depende da preparação adequada do substrato, que se pode assegurar através da riscagem com pó de diamante de granulometria preferencialmente nanométrica durante um período de tempo adequado (1 h, geralmente). Para alcançar a segunda condição é necessário actuar sobre a composição da mistura de reagentes e/ou sobre parâmetros do processo como a pressão e a temperatura do substrato. Na Tab. I.1.1 encontra-se uma representação esquemática dos vários tipos de morfologia que se podem obter consoante se cumpram ou não as condições acima enunciadas [13].

Tabela I.1.1 – Morfologia dos filmes em função da densidade de nucleação e taxa de nucleação secundária [adaptado da referência 13].

	Densidade de nucleação reduzida Filmes finos	Densidade de nucleação reduzida Filmes espessos	Densidade de nucleação elevada
Taxa de nucleação secundária reduzida			
Taxa de nucleação secundária elevada			

A preparação adequada do substrato, ainda que seja uma condição necessária não é suficiente para garantir a deposição de filmes nanocristalinos, pois há outros parâmetros

que podem exercer influência sobre variáveis como a taxa de crescimento, o tamanho de grão e as propriedades do filme. São disso exemplo a composição dos gases, a pressão e a temperatura dos substratos entre outros.

I.1.2.1 Efeito da composição da mistura de reagentes

Quando se pretende a obtenção de NCD por HFCVD, a variação da concentração parcial de cada reagente pode exercer uma forte influência. Utilizar uma atmosfera rica em hidrogénio, no caso da mistura reactiva ser composta apenas por H_2 e CH_4 , significa ter uma percentagem deste gás acima de 90%. Setaka et al. demonstraram que a remoção de grafite por parte do hidrogénio activado é muito mais rápida do que para a fase diamante, o que se deve ao facto de existir uma elevada concentração de hidrogénio em equilíbrio, na superfície de crescimento, que actua como um solvente para a grafite. Para evitar a grafitização há que ter em conta a temperatura do substrato pois para temperaturas demasiado baixas, a taxa de gaseificação da grafite será muito reduzida para competir com a deposição desta fase [1]. Do mesmo modo, ainda que a taxa de nucleação secundária aumente com o aumento da razão de CH_4/H_2 , não é conveniente que a concentração de CH_4 seja excessiva pois a partir de um determinado valor, deixa de se verificar a nucleação de diamante e obtém-se apenas grafite e outras fases não diamante, pois a quantidade de H_2 disponível não é suficiente para gaseificar estas fases [1]. A diminuição desta razão tem o efeito inverso, havendo uma diminuição na taxa de renucleação do filme e consequentemente a sua taxa de crescimento aumenta (até um certo limite, pois obviamente sem a presença da fonte de carbono, a deposição é impossível). Outro papel muito importante atribuído ao hidrogénio é a estabilização da superfície do diamante, através da ligação às ligações sp^3 livres da camada superficial em crescimento, impedindo que estas se transformem em ligações sp^2 . Esta estabilização é um processo dinâmico, pois o hidrogénio atómico é também o responsável pela remoção do hidrogénio ligado da superfície do diamante, para criar locais activos de crescimento e possibilitar assim a continuação do crescimento do filme, assim como impedir que fiquem átomos de hidrogénio aprisionados no filme [1].

Quando além de hidrogénio e metano se adiciona árgon aos reagentes, o efeito resultante é o aumento da taxa de nucleação secundária do diamante, não só através da

diluição do hidrogénio no reactor como também pela excitação térmica que os filamentos induzem nos átomos de árgon. No estado excitado, estes átomos podem contribuir para o aumento da dissociação de metano e de hidrogénio, assim como promover o aumento da taxa de nucleação secundária através colisão com a superfície do filme em crescimento, o que introduz uma maior quantidade de defeitos [14]. Por este motivo é um gás frequentemente utilizado quando se pretende obter diamante nanocristalino [15].

I.1.2.2 Efeito da pressão

A pressão no interior do reactor de HFCVD, é decerto um dos parâmetros mais importantes na determinação da morfologia do diamante a depositar, pois para um fluxo de gás constante, é a pressão que determina o tempo que as espécies radicalares permanecem no interior do reactor, o que consequentemente tem uma implicação directa na taxa de dissociação dos reagentes, na taxa de nucleação secundária e no processo difusivo na superfície em crescimento [16]. Assim, enquanto que um aumento da pressão aumenta também o tempo de crescimento das cristalites, uma diminuição resulta numa renucleação em vez de um aumento do tamanho de grão da cristalite que se encontrava previamente em crescimento, desfavorecendo assim um crescimento colunar, típico de diamante microcristalino, e favorecendo um crescimento de aglomerados de pequenas cristalites, típico do diamante nanocristalino.

I.1.2.3 Efeito da temperatura do substrato

A faixa de temperatura de substrato em que é possível o crescimento de diamante varia consoante os reagentes e substrato utilizados. Utilizando misturas de hidrogénio e hidrocarbonetos, a temperatura de deposição de diamante ocorre numa faixa entre 500 e 1200° C, sendo que abaixo de 500° ocorre deposição de diamante tipo carbono (DLC – *Diamond like carbon*) e acima de 1200 ocorre a deposição de grafite [1]. Estes limites, porém, podem ser ultrapassados utilizando por exemplo misturas de C-H-O, para as quais existem registos na literatura de temperaturas de deposição tão baixas quanto 300 °C [1]. A temperatura do substrato é também em larga medida responsável pela taxa de crescimento

dos filmes, o que está relacionado com a alteração da cinética dos processos de difusão superficiais [17].

I.1.3 Diamante nanocristalino dopado com boro (BDNCD)

O procedimento para a deposição de BDNCD é igual à de NCD apenas com o acréscimo da introdução de um novo elemento no reactor – o boro. A dopagem de NCD com boro altera consideravelmente o material em termos químicos, morfológicos e de propriedades eléctricas. Estas modificações podem ser detectadas por espectroscopia por espalhamento Raman. Esta técnica permite identificar claramente as estruturas sp^2 e sp^3 do carbono, correspondentes a fases grafíticas e ao diamante, respectivamente, sendo por isso geralmente utilizada na caracterização da estrutura e qualidade dos filmes de diamante sintetizados. Nos espectros de Raman, o pico associado à presença de diamante é um pico simétrico a 1332 cm^{-1} . A incorporação de boro na rede cristalina do diamante tem efeitos que dependem do nível de dopagem. Assim, para baixos níveis de dopagem, em que a concentração de átomos de boro ($[B]$) é inferior a 10^{17} átomos/ cm^3 , o boro tem o efeito de aumentar a qualidade cristalina do diamante [1], provocando o aumento da intensidade do pico a 1332 cm^{-1} no espectro de Raman simultaneamente com a diminuição da largura do mesmo [1]. Uma possível explicação para este efeito é dada pela teoria de estabilização por defeitos proposta por Moustakas et al., segundo a qual a dopagem com boro reduz a concentração de defeitos pontuais [18]. Para níveis de dopagem mais elevados, a introdução deste tipo de impurezas no diamante fomenta uma amorfização do filme o que se deve possivelmente à incorporação do boro em posições intersticiais [1].

No caso do BDNCD fortemente dopado ($[B] > 10^{20}$ átomos/ cm^3), o pico a 1332 cm^{-1} assume uma forma assimétrica devido a um efeito de fano-ressonância provocado pela interferência entre o fonão óptico da radiação proveniente do laser do espectrómetro e o contínuo de estados electrónicos induzidos na rede cristalina do diamante por efeito da dopagem com boro [19]. Verifica-se também, que para elevados níveis de dopagem, o pico se desloca para valores de menor número de onda e diminui de intensidade com o aumento da concentração de dopante nos filmes [12]. A deslocação do pico pode ser interpretada como uma expansão não linear do parâmetro de rede do diamante provocada pela introdução dos átomos de boro em posições substitucionais. Devido à trivalência do boro,

onde antes havia uma ligação covalente entre átomos de carbono, passa a existir uma lacuna, pelo que a energia total de ligação do material é diminuída. Um outro efeito que o boro parece ter quando a sua concentração é elevada é o de promover a formação de grafite durante a deposição.

I.2 Mecanismos de condução eléctrica no diamante CVD

I.2.1 NCD não dopado

Ainda que o diamante seja um isolador com uma ampla banda proibida, a condução eléctrica no diamante CVD é possível, essencialmente através dos mecanismos de transferência de carga superficial e por condução nas fronteiras de grão.

I.2.1.1 Transferência de carga superficial

A superfície do diamante CVD é geralmente terminada em hidrogénio, o que além de tornar a afinidade electrónica negativa, resulta numa energia de ionização de 4,2 eV, que é baixa comparativamente com a amplitude da banda proibida do diamante (5,45eV). Deste modo pode ocorrer um mecanismo de condução alternativo ao que acontece com a dopagem da rede cristalina, através da adsorção física de certas espécies iónicas, desde que a afinidade electrónica das mesmas seja superior ou pelo menos muito próxima da referida energia de ionização [20]. Este modelo considera que iões numa fina camada aquosa, atmosférica, promovem a ionização de átomos de carbono intrínsecos do diamante, provocando esta remoção dos electrões o aparecimento de buracos electrónicos portadores de carga na rede cristalina do diamante (Fig. I.2.1a). A força electromotriz para este processo é o potencial electroquímico do par redox hidrónio/hidrogénio na camada aquosa, ocorrendo consequentemente libertação de hidrogénio molecular devido a este mecanismo. Após atingido o estado de equilíbrio entre a concentração de buracos electrónicos do lado do diamante e a concentração de aniões do lado da camada aquosa, ocorre uma alteração da energia das bandas electrónicas próximo da superfície que mantém os buracos electrónicos junto à interface entre o diamante e a camada aquosa (Fig. I.2.1b) [20]. Esta alteração da energia das bandas ocorre quando dois materiais diferentes entram em contacto, o que origina uma equalização dos seus níveis de Fermi através de uma troca de

carga local. Esta interacção altera as energias dos portadores de carga participantes na troca, dando origem a uma curvatura no diagrama de energia potencial na zona da junção [20].

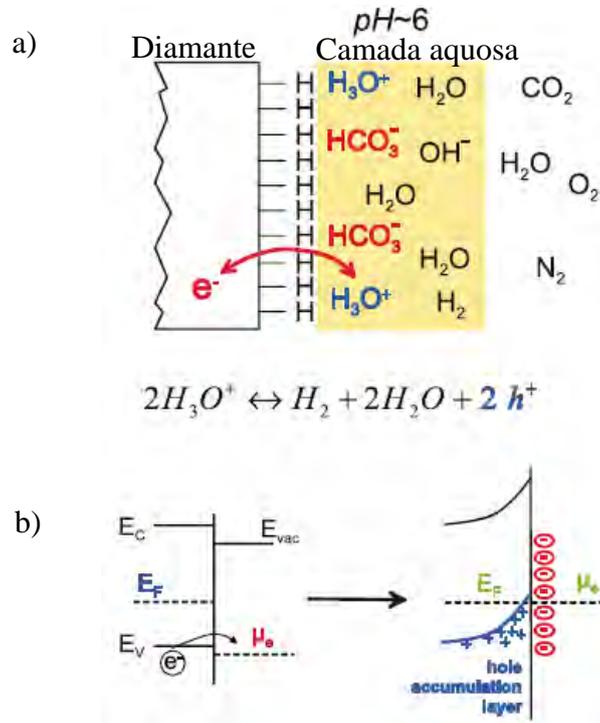


Figura I.2.1 – Representação esquemática de: a) mecanismo de dopagem por transferência de carga superficial, e b) da equalização dos níveis de Fermi na região interfacial [adaptado da referência 20].

I.2.1.2 Condução através das fronteiras de grão

A presença de ligações π nas fronteiras de grão dos filmes de diamante CVD, devido ao seu carácter insaturado, possibilita a passagem de corrente eléctrica principalmente em revestimentos de NCD, que geralmente têm maior quantidade de fases sp^2 do que o diamante CVD microcristalino [21]. Se o filme for espesso o mais provável é que possa ocorrer apenas condutividade superficial, mas para filmes finos é possível até que se verifique condutividade através de toda a secção o filme, mas embora somente pelas fronteiras de grão [21]. Mas se é verdade que em certa medida estas fases com ligações sp^2 representam caminhos por onde pode haver passagem de corrente eléctrica, também é

verdade que só por si não tornam o material num verdadeiro condutor eléctrico. Por outro lado como se verá adiante, a presença destas fases pode contribuir para diminuir a resistência química dos filmes de diamante CVD. Mesmo em materiais dopados com boro, pode haver condução através das fronteiras de grão o que complica a interpretação dos mecanismos responsáveis pela condutividade eléctrica, pois neste caso existe também o contributo dos átomos de boro. Estes, só por si aumentam a condutividade, mas também introduzem mais defeitos e podem até fomentar a deposição de fases gráficas, dependendo da sua concentração na rede cristalina.

I.2.2 BDNCD

Quando um elemento trivalente como o boro se insere na rede cristalina de coordenação tetraédrica do carbono fica a faltar um electrão nas orbitais ligantes e aparece um buraco electrónico na estrutura de ligações do carbono [22]. De acordo com a teoria de bandas, o átomo de boro introduz um novo nível energético $\sim 0,37$ eV imediatamente acima da banda de valência do diamante, que se designa por nível aceitador (Fig. I.2.2). Quando um electrão de valência de um átomo de carbono vizinho de um átomo de boro preenche um buraco electrónico disponível na ligação de valência boro-carbono, esse electrão é promovido ao nível aceitador e gera-se um ião de boro negativo. Ao aplicar-se um campo eléctrico externo ao cristal de diamante, um dos electrões vizinhos doutra ligação tetraédrica pode adquirir energia suficiente para se libertar, deslocando-se para o buraco electrónico provocado pela presença do boro, como se representa esquematicamente na Fig. I.2.3, contribuindo deste modo para a condutividade eléctrica dos filmes de diamante CVD ou de cristais de diamante dopados com boro [22]. Neste processo cria-se um buraco electrónico na rede do diamante que consequentemente representa um portador de carga positiva [23]. Uma vez que os átomos de boro são átomos aceitadores, os transportadores de carga maioritários são buracos electrónicos e como transportam carga positiva, os semicondutores dopados extrinsecamente por este elemento ou por qualquer outro do grupo III da tabela periódica designam-se como semicondutores extrínsecos do tipo positivo ou semicondutores-p [23].

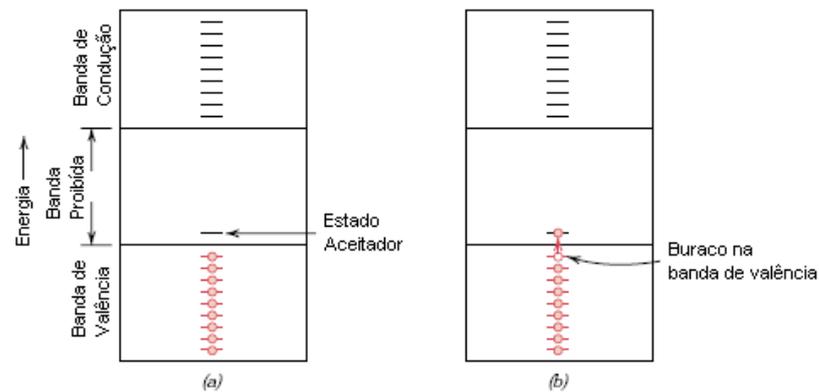


Figura I.2.2 – Representação esquemática do efeito da introdução de átomos aceitadores [adaptado da referência 23].

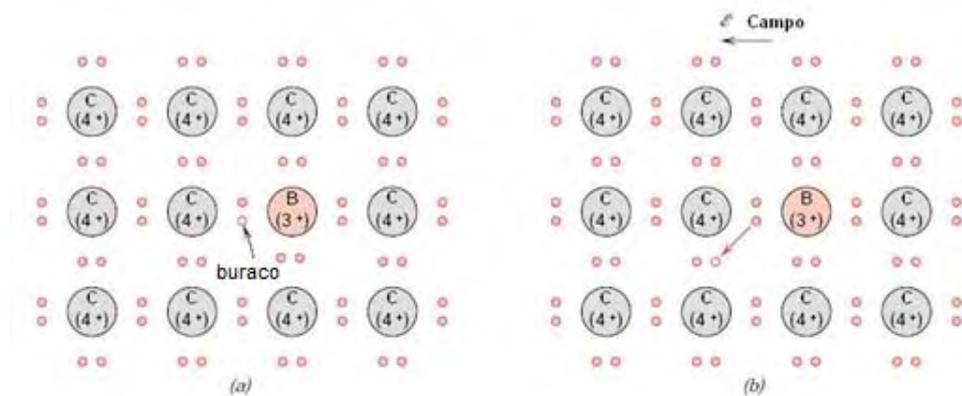


Figura I.2.3 – Efeito da inserção do boro na rede cristalina do diamante: a) sem aplicação de campo eléctrico e b) com aplicação de campo eléctrico [adaptado da referência 23]

O aumento de condutividade que a dopagem com boro proporciona nos filmes de diamante CVD, pode ser de tal modo intensa que permite obter condutividade metálica, ou mesmo supercondutividade, a baixas temperaturas [24]. Esta alteração radical deve-se ao facto de que à medida que a concentração de boro aumenta nos filmes, a energia de activação para a condução vai diminuindo até que para um valor de $[B] \sim 5 \times 10^{20}$ átomos/cm⁻³ se verifica uma transição abrupta de semicondutividade para condutividade metálica. Admite-se que este fenómeno se deve à formação de uma banda de impurezas na banda proibida, o que significa que no nível de energia de Fermi não existe uma densidade de estados electrónicos nula, como se pode verificar no esquema da Fig. I.2.4a [25]. Admite-se também que possa ocorrer exactamente o oposto, formando-se a banda abaixo da banda de valência, Fig. I.2.4c. Estes dois casos representam porém os extremos, pelo

que é mais admissível que a banda de impurezas se localize numa posição intermédia, como o é o topo da banda de valência, Fig. I.2.4b [25].

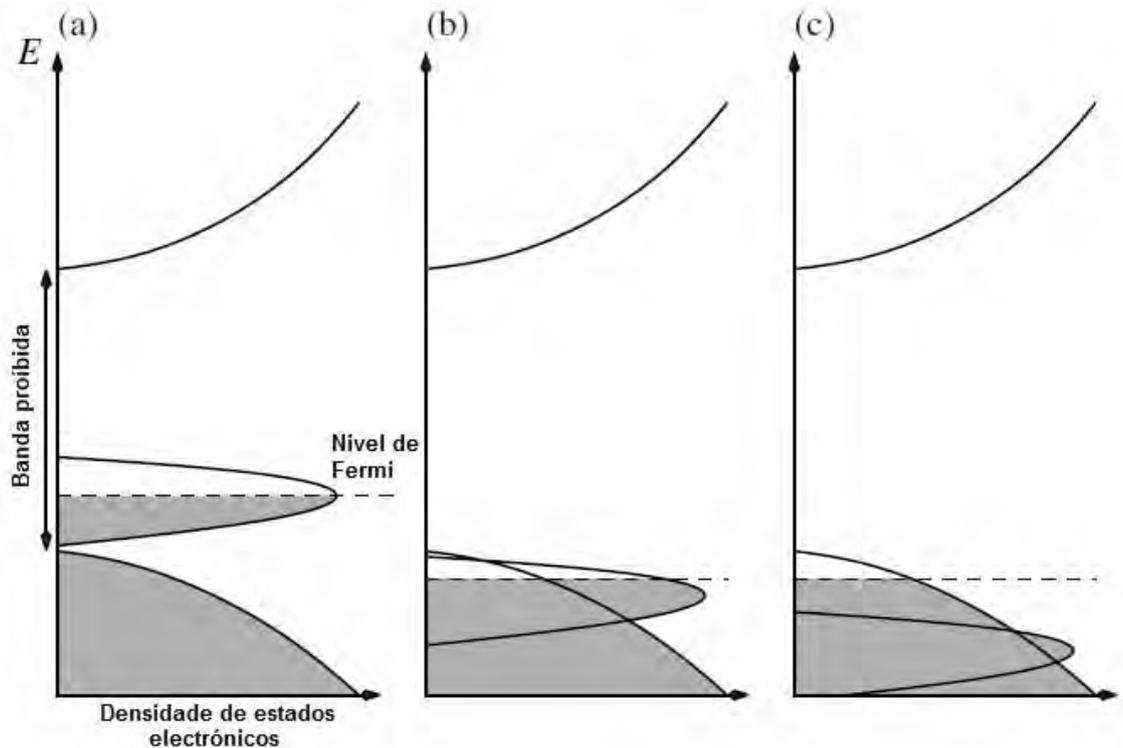


Figura I.2.4 – Banda de impurezas formada no BDNCD fortemente dopado. Formação da banda de impurezas: a) acima da banda de valência; b) no topo da banda de valência; c) abaixo da banda de valência [adaptado da referência 25].

Assim, para $[B] < 10^{17}$ átomos/cm³, a condução eléctrica ocorre pela banda de valência através do transporte de carga por parte dos buracos electrónicos, devido à ionização de átomos de boro substitucionais. Para concentrações de boro superiores, o transporte de carga eléctrica ocorre através do átomo vizinho mais próximo [26].

I.2.2.1 Interação boro-hidrogénio no diamante CVD

A interação do boro com os restantes elementos do sistema de deposição de diamante CVD pode incluir efeitos indesejáveis do ponto de vista da condutividade eléctrica. Existem evidências experimentais de que a introdução de hidrogénio em BDNCD diminui em muito a condutividade dos mesmos. O aprisionamento dos átomos de hidrogénio no seio da rede cristalina pode formar complexos B-H-C como exemplificado na Fig. I.2.5, o que leva à neutralização do buraco electrónico previamente criado pelo boro. Podem ainda surgir sistemas mais complexos nos casos em que se formem agregados de boro. Nessa situação, não só pode ocorrer o aprisionamento de um ou mais átomos de hidrogénio, como a própria existência de pares B-B, diminui a eficiência da dopagem [25].

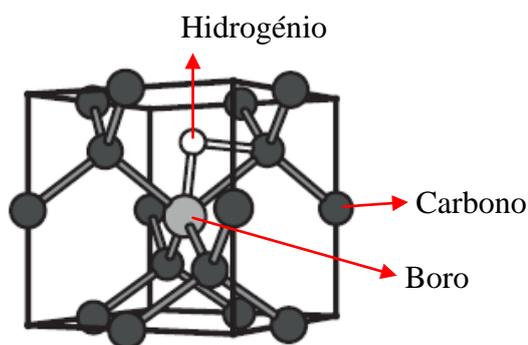


Figura I.2.5 – Modelo representativo do complexo boro-hidrogénio [adaptado da referência 25].

A falta de eficiência da dopagem pode ainda ser devida à incorporação dos átomos de boro nas fronteiras de grão. Se a maior parte do boro introduzido no filme não se encontrar a ocupar posições substitucionais, a sua contribuição para a condição eléctrica é praticamente inexistente. Este problema pode ser particularmente relevante no caso dos filmes de BDNCD uma vez que a quantidade de fronteiras de grão é muito maior do que no diamante microcristalino (MCD). Estes problemas práticos de dopagem podem no entanto ser resolvidos mediante um tratamento térmico a temperaturas de 1000°C, em alto vácuo para evitar a grafitação do filme. Deste modo, além de se promover a difusão dos átomos de boro para posições substitucionais dentro dos grãos de diamante, é também possível libertar o hidrogénio aprisionado no seio da rede cristalina, diminuindo a probabilidade de passivação do boro pelo hidrogénio [27].

I.3 A Dupla Camada Eléctrica e a Cinética das Reacções de Eléctrodo

A região que compreende a interface eléctrodo/solução é naturalmente diferente de todo o restante volume de solução, pois ao contrário do restante volume, existe uma interacção líquido-sólido. Esta diferença surge do facto da superfície do eléctrodo ter uma carga q^m , que existe devido a um excesso ou deficiência de electrões à superfície. Assim, esta interface caracteriza-se pela deslocalização da carga superficial, através da interacção entre a superfície do eléctrodo e as espécies em solução, permitindo assim assegurar a neutralidade eléctrica da mesma região. Conforme se pode ver na Fig. I.3.1, a dupla camada eléctrica compreende regiões distintas: na camada mais próxima da superfície do eléctrodo localizam-se moléculas de solvente, e por vezes outras espécies que se dizem especificamente adsorvidas. Esta camada interna chama-se camada de Helmholtz ou de Stern. A região imediatamente a seguir compreende os centros de carga dos iões especificamente adsorvidos e chama-se camada de Helmholtz interna, situa-se a uma distância x_1 da superfície do eléctrodo e tem uma densidade de carga σ^i . Os iões solvatados aproximam-se a uma distância x_2 da superfície do eléctrodo e a sua interacção com a mesma dá-se através de forças electrostáticas de longa distância, pelo que este fenómeno nada tem a ver com a natureza química dos iões. À região que compreende os centros de carga destes iões dá-se o nome de camada de Helmholtz externa. A região entre esta camada externa e o seio da solução chama-se camada difusa e tem uma densidade de carga σ^d , pelo que a densidade de carga total da solução na região da dupla camada eléctrica, σ^s , se pode traduzir matematicamente como,

$$\sigma^s = \sigma^i + \sigma^d = -\sigma^M \quad (1)$$

onde σ^M é a densidade de carga na superfície do eléctrodo. Devido a esta disposição em camadas, a dupla camada eléctrica comporta-se como um condensador, e todo o sistema assume o comportamento eléctrico de um circuito RC [28].

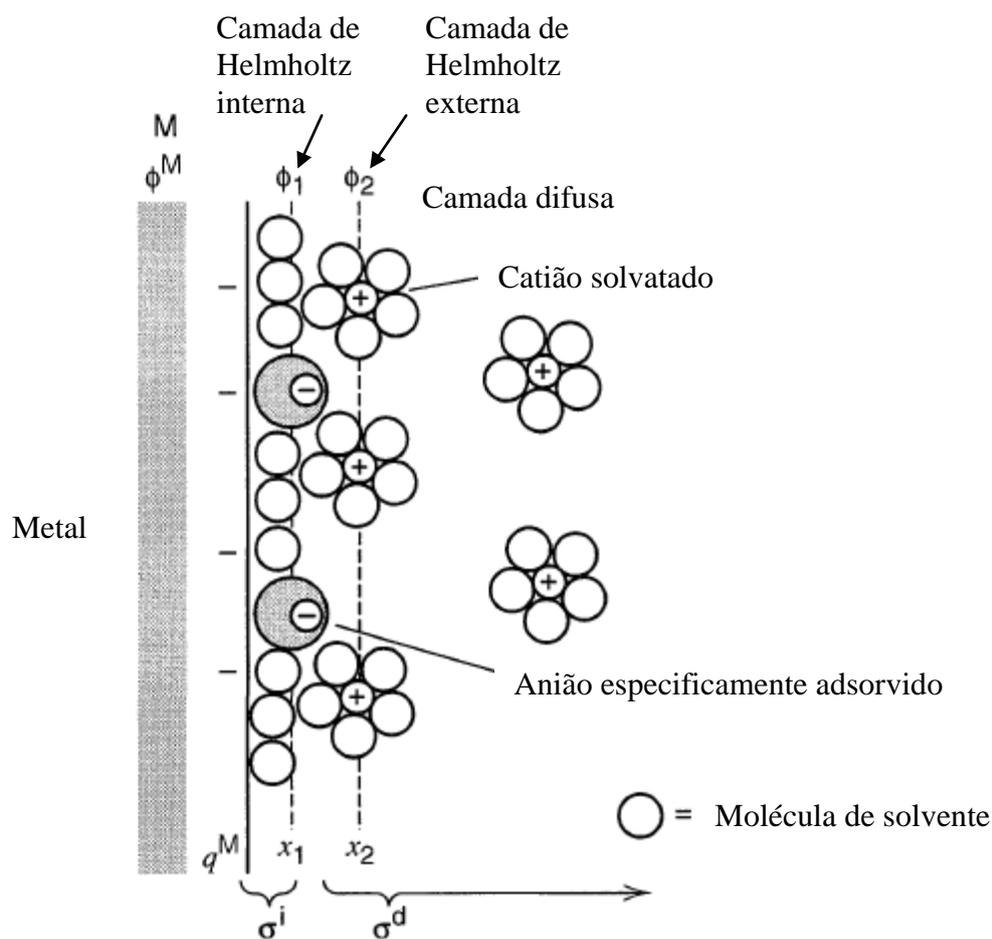


Figura I.3.1- Dupla camada eléctrica na interface solução/eléctrodo [adaptado da referência 28].

Existem 2 tipos de processos que ocorrem nos eléctrodos. Uns envolvem transferência de carga através da interface metal-solução implicando assim a oxidação ou redução de espécies. Como estas reacções seguem a lei de Faraday, este processos denominam-se *faradaicos*. Existe outro tipo de processos tais como a adsorção e desorção, que podem ocorrer e alterar a estrutura da interface eléctrodo-solução mediante a modificação do potencial ou da composição da solução. Ainda assim pode haver passagem de correntes transientes. Estes processos denominam-se de *não faradaicos* [28].

I.4 Electroquímica do Diamante

Apesar de ser um material isolador, o diamante pode ser dopado de modo a atingir a semicondutividade do tipo n ou p ou mesmo até condutividade metálica [29] como se viu acima. Quando se exige um eléctrodo com superfície inerte, recorre-se normalmente ao ouro ou à platina como materiais ideais para respeitar tal exigência. A detecção do analito, porém, não é por vezes possível devido às elevadas correntes de Faraday produzidas pela reacção de redução do hidrogénio. Existem algumas alternativas: os eléctrodos de gota de mercúrio, os de carbono vítreo e os de grafite. Nos de mercúrio a gota necessita de ser renovada o que conduz à produção de resíduos tóxicos, e os de carbono vítreo e de grafite estão sujeitos à falha de eléctrodo, devido à oxidação superficial, o que impossibilita o seu uso a longo prazo [30]. Nenhum dos materiais para eléctrodo anteriores apresenta uma estabilidade e desempenho comparáveis aos do diamante CVD semiconductor do tipo p [31].

O progresso na investigação do diamante, aplicado à área da electroquímica, deu-se devido à enorme potencialidade das suas propriedades tais como baixo ruído de fundo ou uma ampla faixa de potencial de trabalho, quer em meio aquoso ($\sim 3,5$ V), quer em não aquoso (5-7,5 V), o que significa um sobrepotencial anódico e catódico consideravelmente superior ao que se consegue obter com eléctrodos de ouro ou platina em electrólitos aquosos [32]. Swain et. al. demonstraram que numa voltametria cíclica de longa duração, utilizando potenciais entre a reacção catódica de formação de hidrogénio e a reacção anódica de formação de oxigénio numa solução 1 M de HNO_3 + 0,1 M HF, a superfície do diamante permanece inalterada, enquanto que a de um eléctrodo de carbono vítreo e um de grafite pirolítica são fortemente atacadas [33]. Chen obteve o mesmo resultado utilizando uma solução de 1 M HNO_3 + 2 M NaCl e aplicando o potencial anódico de formação do cloro [34]. Existem vários factores passíveis de fazer variar o comportamento electroquímico dos ultramicroeléctrodos (UMEs) de diamante, tais como:

- a condutividade eléctrica do diamante ;
- o efeito da orientação cristalográfica e da rugosidade;
- a presença de fases sp^2 ;
- a natureza da terminação da superfície;
- o estado de limpeza da superfície do diamante;

Para exemplificar a importância da condutividade eléctrica, é necessário ter em conta que a resistência à transferência de carga, R_f , se pode definir matematicamente como $R_f = RT/nFj_0$, onde n é o número de electrões, F é a constante de Faraday, j_0 é a corrente de troca, R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura absoluta. Assim $j_0 \sim 1/R_f \sim 1/\rho$, sendo ρ a resistividade, neste caso do diamante, que por sua vez é aproximadamente proporcional à densidade de portadores de carga, o que significa que quanto mais acentuada for a dopagem do diamante mais rapidamente se dão as reacções electroquímicas [35].

A orientação cristalográfica preferencial do crescimento dos filmes também desempenha um papel importante, uma vez que a incorporação dos átomos de boro na rede cristalina é de carácter preferencial seguindo pela seguinte ordem decrescente de planos cristalográficos: (111), (110), (100). Deste modo, a actividade electroquímica é mais acentuada em filmes com hábito de crescimento de planos 111. A rugosidade da superfície importa também na medida em que o seu aumento favorece a transferência de carga e a transição do controlo cinético da reacção de controlo reactivo para controlo difusivo, aumentando deste modo a actividade electroquímica [35]. Por outro lado, uma redução na rugosidade dos filmes, dá origem a que o seu isolamento seja mais fácil e menos susceptível de degradação o que possibilita uma área constante de contacto entre o eléctrodo e a solução e impede que esta reaja com o material que serve de substrato ao filme de diamante CVD. Este é um factor de importância primordial no desempenho dos eléctrodos, do qual advém o interesse no revestimento da sua superfície com filmes de BDNCD, pois a sua rugosidade reduzida permite um isolamento melhorado relativamente aos filmes de BDMCD.

É conveniente minimizar a quantidade de fases sp^2 na superfície do diamante pois a instabilidade das ligações π provoca facilmente a adsorção de contaminantes na superfície do diamante. Esta adsorção pode facilmente provocar a falha do eléctrodo, fazendo com que a solução a ser testada reaja com a sua superfície, diminuindo a estabilidade de resposta às variações de potencial e introduzindo ruído de fundo, que reduz a sensibilidade do eléctrodo impossibilitando a medição de correntes muito baixas [36]. A terminação da superfície do diamante CVD em átomos de H indica que as fases sp^2 são minimizadas, o que é vantajoso não só em termos de actividade química e estabilidade de resposta do sistema, como torna a superfície hidrofóbica e apolar, o que implica que o diamante não

fica de modo nenhum afectado pela simples exposição a fluidos tão comuns como o ar ou a água [35].

I.5 Ultramicroelctrodos vs Macroelctrodos

Antes de tecer considerações sobre os UMEs, é importante defini-los e distingui-los dos macroelctrodos. Um UME caracteriza-se essencialmente por ser um elctrodo com pelo menos uma dimensão inferior a 25 μm , que se denomina de dimensão crítica. Quando a dimensão crítica do elctrodo é comparável com a espessura da dupla camada eléctrica ou com o tamanho de moléculas, surgem novos factos teóricos que têm que ser tidos em consideração. Estas considerações referem-se a elctrodos com um limite inferior de 10 nm para a dimensão crítica. O tamanho extremamente reduzido destes elctrodos é a chave para as suas propriedades e para a sua utilidade, no entanto implica também que a corrente que os atravessa é muito baixa, muitas vezes na ordem dos nanoamperes, picoamperes ou até femtoamperes [28].

Existem várias geometrias estudadas, para os UMEs tais como a esférica, a semiesférica, a cilíndrica, a discal e a geometria em banda [28] e para as quais há soluções analíticas estabelecidas para o cálculo das correntes iónicas. O comportamento electroquímico e a derivação das equações que relacionam a corrente com a concentração da espécie oxidada diferem consoante a geometria. Neste trabalho, abordar-se-á apenas a geometria semiesférica e a discal porque são as únicas possíveis de obter utilizando o processo de afiamento electroquímico de filamentos.

Tendo em conta a segunda lei de Fick, obtêm-se as seguintes derivações para a corrente de equilíbrio correspondente às geometrias semiesférica e discal, respectivamente:

$$i_{eq} = \frac{nFAD_oC_o^*}{r_0} \quad (2)$$

$$i_{eq} = \frac{4nFAD_oC_o^*}{\pi r_0} \quad (3)$$

onde n é o número de electrões envolvidos na reacção de eléctrodo, F é a constante de Faraday, A é a área do eléctrodo, D_o é o coeficiente de difusão da espécie oxidada, C_o^* é a concentração em solução da espécie oxidada e r_o é o raio do eléctrodo.

Para tempos curtos, quando a espessura da camada de difusão é pequena comparada com a dimensão característica, a corrente através de um UME pode ser calculada através da equação de Cottrell, e portanto aplica-se o regime de difusão linear semi-infinita (Eq. 4).

$$i(t) = \frac{nFAD_o^{1/2}C_o^*}{\sqrt{\pi t}} \quad (4)$$

Para tempos longos, quando a espessura da camada de difusão é elevada comparativamente com a dimensão característica do UME, a corrente aproxima-se de um valor de equilíbrio, podendo ser descrita pela seguinte equação,

$$i_{eq} = nFm_oC_o^* \quad (5)$$

onde m_o é o coeficiente de transferência de massa, que depende da geometria do UME (Tab. I.5.1). Experimentalmente é conveniente ajustar as condições de maneira a que o eléctrodo trabalhe no estado num dos regimes descritos acima, pois operando no regime de transição, é muito mais complicado de definir matematicamente os fenómenos em presença [28].

Tabela I.5.1 - Coeficiente de transferência de massa para as diversas geometrias de UME [28].

Geometria	Esfera	Semiesfera	Disco	Cilindro	Banda
m_o	$\frac{D_o}{r_o}$	$\frac{D_o}{r_o}$	$\frac{4D_o}{\pi r_o}$	$\frac{2D_o}{r_o \ln \tau}$	$\frac{2\pi D_o}{w \ln \left(\frac{64D_o t}{w^2} \right)}$

Numa medição electroquímica o potencial aplicado, $E_{ap} = E_{eq} + \eta + iR_s$ em que E_{eq} é o potencial de equilíbrio (V vs. SCE - standard calomel electrode) do eléctrodo de trabalho em circuito aberto ($i=0$), η é o sobrepotencial relativamente a E_{eq} quando se aplica um potencial externo, E_{ap} , e iR_s é o valor da queda de potencial devido à resistência da solução. Quando iR_s é baixo (<1-2 mV) é possível usar um arranjo de dois eléctrodos (Fig. I.5.1a), o de trabalho e o de referência, pois o valor desta queda de potencial não é muito significativo. Nos casos em que a corrente é muito elevada ou a resistência da solução é muito alta, porém, torna-se necessária a utilização de um sistema de 3 eléctrodos, o de trabalho, o de referência e ainda o contra-eléctrodo ou eléctrodo auxiliar (Fig. I.5.1b) [28].

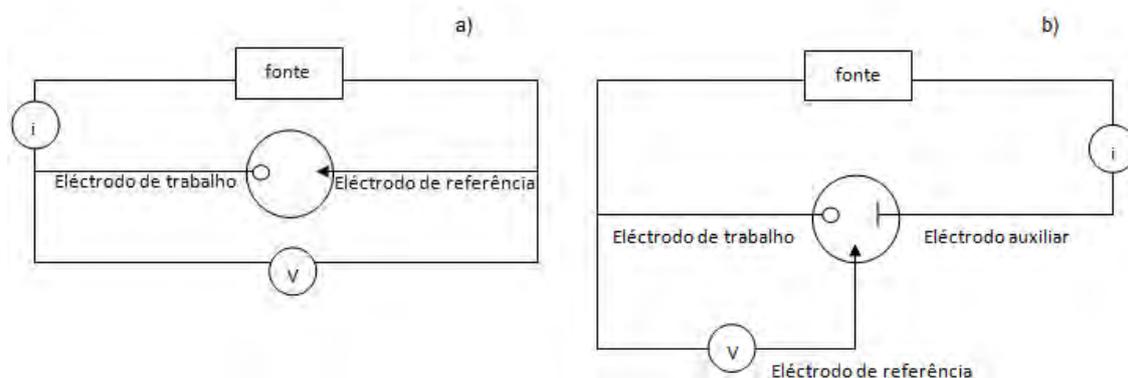


Figura I.5.1 – Arranjos experimentais de eléctrodos utilizados numa medição electroquímica. a) sistema de 2 eléctrodos; b) sistema de 3 eléctrodos.

Nesta ultima configuração, a corrente passa através do eléctrodo de trabalho e do contra-eléctrodo e o potencial do eléctrodo de trabalho é medido relativamente a um eléctrodo de referência cuja extremidade é colocada próximo do eléctrodo de trabalho. O circuito de medição desta diferença de potencial é de alta impedância de modo que nenhuma corrente passa através do eléctrodo de referência, o que implica que este mantenha o seu potencial de equilíbrio, permitindo assim uma medição muito mais exacta, uma vez que se ignora uma grande parte da queda de potencial na solução (Fig. I.5.2). No entanto, nem toda essa queda é eliminada, pois para isso o eléctrodo de referência teria que estar em contacto com o de trabalho. A parte que resta é iR_u onde R_u é a resistência descompensada. É aqui que os UMEs marcam a diferença, devido à sua dimensão. Uma das vantagens dos UMEs relativamente aos eléctrodos de maiores dimensões relaciona-se

com a constante de tempo da célula electroquímica, τ . Esta constante define-se como o tempo mínimo necessário para que a célula reaja a uma perturbação, e consequentemente quanto menor for a constante de tempo, menor tempo de resposta terá o sistema. Matematicamente, $\tau = R_u C_d$, e C_d é a capacidade da dupla camada eléctrica [28].

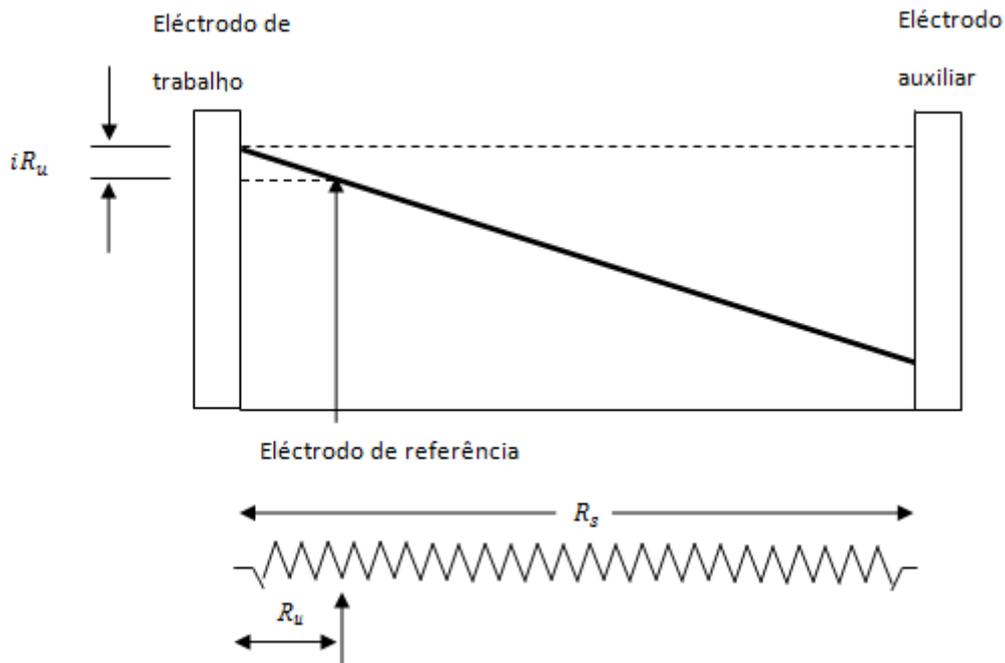


Figura I.5.2 – Resistência descompensada, R_u , num sistema electroquímico [adaptado da referênciã 28].

Alterando a carga da dupla camada eléctrica, altera-se a constante de tempo, $R_u C_d$. Para estar completamente estabelecido, um incremento de potencial requer aproximadamente 5 vezes o valor da constante de tempo, e o tempo adicional para a medição e aquisição de dados deve dura geralmente $10-100 R_u C_d$. O tamanho do eléctrodo controla em larga medida a constante de tempo da célula, e como tal, o limite inferior do tempo experimental. Imagine-se 2 eléctrodos em forma de disco, o fluxo de corrente que atravessa a solução passa através de um volume cónico delimitado pelos perímetros dos 2 discos como se mostra na Fig. I.5.3. No caso do eléctrodo de trabalho ser um UME, toda a corrente passa por uma área extremamente reduzida junto à superfície do mesmo, e é essa área que define o valor de R_u [28].

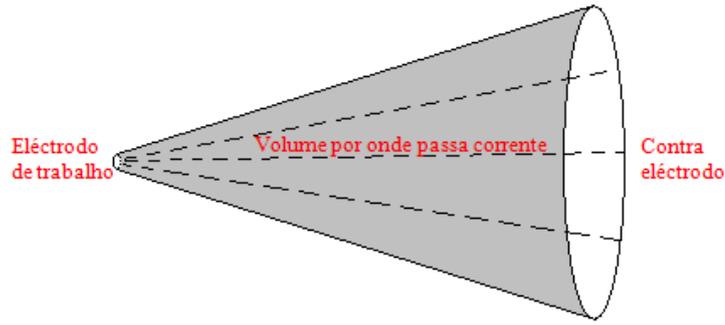


Figura I.5.3 – Volume de solução por onde passa a corrente entre um macroelctrodo e um UME [adaptado da referência 28].

A resistênciã oferecida ao fluxo de corrente por parte de qualquer elemento da solução é $l/(kA)$, onde l é a espessura desse elemento, A é a área da secção e k é a condutividade. Assim, a resistênciã de um volume de solução adjacente ao elctrodo de trabalho, cuja espessura seja $r_0/4$, é $1/(4\pi k r_0)$. Este resultado implica igualmente, que a resistênciã do contra-elctrodo é desprezável quando comparada com a do UME. Em qualquer sistema cujo elctrodo de trabalho represente um pequeno ponto relativamente ao contra-elctrodo, a resistênciã descompensada traduz-se por:

$$R_u = \frac{1}{4\pi k r_0} \left(\frac{x}{x+r_0} \right) \quad (6)$$

Onde x representa a distância entre o elctrodo de referênciã e o de trabalho. Como neste caso o elctrodo de trabalho é o UME e por mais próximo que o elctrodo de referênciã esteja dele, essa distância é sempre muito superior a r_0 e conseqüentemente, $(x/(x+r_0)) \sim 1$. Assim obtém-se,

$$R_u = \frac{1}{4\pi k r_0} \quad (7)$$

Deste modo, R_u é portanto, inversamente proporcional a r_0 , o que significa que aparentemente a diminuição do raio do UME é prejudicial ao seu desempenho. Há que ter em conta, porém, que como $\tau = R_u C_d$ e $C_d = \pi r_0^2 C_d^0$, onde C_d^0 é a capacidade da dupla

camada eléctrica por unidade de área, τ diminui proporcionalmente com a diminuição do raio do UME:

$$R_u C_d = \frac{r_0 C_d^0}{4k} \quad (8)$$

Portanto o tamanho do eléctrodo é directamente proporcional à constante de tempo, pelo que quanto menor for o raio do UME, menor será o seu tempo de resposta na análise a efectuar.

1.6 Enquadramento do trabalho

Sendo um material com as potencialidades já enunciadas, o diamante CVD nanocristalino dopado com boro (BDNCD) aplicado em UMEs pode constituir uma poderosa ferramenta devido ao reduzido tempo e resposta e elevada sensibilidade proporcionada pelas baixas correntes de fundo, sendo a área da electroanálise a que mais usufrui desta tecnologia. O trabalho efectuado em UMEs de BDNCD é ainda escasso, referindo-se a maioria das aplicações do diamante CVD na área da química electroanalítica, não a UMEs mas sim a eléctrodos de maiores dimensões [37-42]. Com este trabalho pretende-se contribuir para esta área fortemente promissora ainda pouco explorada na vertente de processos corrosivos de ligas metálicas.

Devido à inexistência de conhecimento prévio dentro do grupo de investigação sobre a deposição de diamante nanocristalino dopado com boro (BDNCD) ou sobre o afiamento de filamentos e seu revestimento com BDNCD, uma parte importante da execução experimental deste trabalho relacionou-se com o desenvolvimento deposição por HFCVD e dos sistemas de preparação de filamentos que permitissem a sua utilização como microelétrodos. Paralelamente desenvolveu-se, no âmbito deste trabalho um equipamento para medição da resistividade eléctrica utilizando a técnica da sonda de 4 pontas.

Capítulo II

Parte experimental

II.1 Afiamento dos filamentos

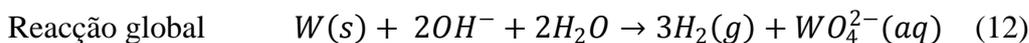
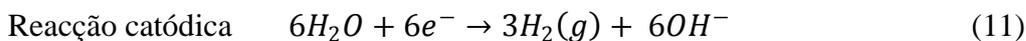
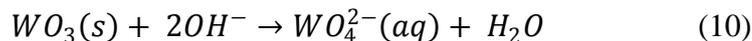
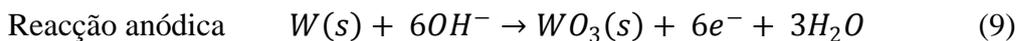
II.1.1 Selecção dos filamentos

O primeiro passo para a obtenção dos UME foi a selecção do material que lhes serviu de substrato. Foi equacionada a utilização de filamentos de outros materiais como Mo ou Pt, mas a escolha acabou por recair sobre o W pois além de ser um bom condutor eléctrico, é compatível com a atmosfera e com a gama de temperaturas utilizada para a deposição.

Devido à inexistência de conhecimento prévio sobre o afiamento de filamentos para utilização com a dimensão de um UME foi necessário desenvolver um sistema que permitisse fazê-lo de um modo reprodutível. Procedeu-se então ao afiamento electroquímico de vários filamentos de tungsténio com diâmetros variáveis, de 300, 250 e 125 μm . A falta de eficácia do sistema de fixação associada à dificuldade de obtenção de filamentos rectos de 250 μm e principalmente de 125 μm , no entanto, implicou que a grande maioria dos filamentos utilizados no decorrer do trabalho fosse de 300 μm de diâmetro. Após assumirem a forma mais recta possível, a obtenção das pontas de escala micro- ou nanométrica, foi conseguida por meio de um processo de afiamento electroquímico.

II.1.2 Sistema de afiamento

A técnica utilizada para afiar os filamentos tem como base a dissolução electroquímica do filamento de tungsténio. Com base no trabalho de Klein [43] desenvolveu-se, após algumas outras tentativas, a montagem experimental esquematicamente representada na Fig. II.1.1, onde os filamentos de tungsténio actuaram como eléctrodo de trabalho (ânodo) com a passagem de uma corrente numa solução de NaOH 3M, de modo a obter pontas muito finas, utilizando um anel de platina com 10 mm de diâmetro como cátodo. As reacções anódica e catódica são respectivamente,



A reacção anódica ocorre em 2 passos distintos: primeiro ocorre a formação de óxido de tungsténio na superfície do metal, por acção dos iões OH^- . Seguidamente, os mesmos iões reagem com essa camada de óxido, havendo libertação de iões WO_4^{2-} e água, mas esta segunda reacção não depende do potencial aplicado. Isto significa que um potencial demasiado elevado aplicado à solução pode provocar um excessivo aumento na taxa de deposição deste óxido, de tal modo que a reacção de dissolução pode não ser rápida o suficiente para o remover da superfície do filamento [44].

A corrente de corte típica para uma voltagem aplicada de 3 V, é de ~2 mA, no sistema utilizado, para um tempo médio de afiamento de 10 min. Como fonte de alimentação de corrente utilizou-se uma placa de aquisição de dados D/A ligada a um computador, o que permitiu igualmente o controlo e registo dos dados do afiamento com o conversor A/D, de modo a facilitar a progressão do trabalho e a garantir a reprodutibilidade do processo.

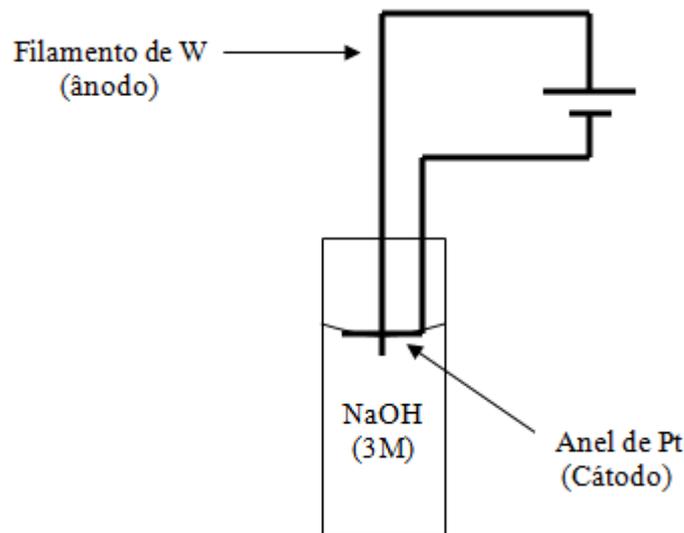


Figura II.1.1 – Montagem experimental utilizada para o afiamento electroquímico de filamentos de tungsténio.

II.1.3 Condições de afiamento

O registo do valor da corrente através do filamento de tungsténio durante o processo de afiamento permite ao operador não só definir o ponto de finalização mas também relacionar a forma das curvas de corrente com a morfologia das pontas obtidas.

Para efectuar o processo de afiamento utilizando a montagem experimental da Fig. II.1.1, existem outros factores importantes a ter em conta para se poder obter uma ponta fina, simétrica e com comprimento adequado:

- A corrente de corte, ou seja o valor de corrente para o qual se verifica a quebra do filamento tem que ser relativamente elevada, pois se a quebra ocorrer com uma corrente demasiado baixa, a ponta tem tendência a ficar com raio excessivamente grande.
- O filamento deve estar o mais recto possível, ou pelo menos o troço que atravessa o anel que constitui o cátodo deve formar um ângulo o mais próximo possível de 90° para evitar assimetrias da ponta.
- O anel do cátodo deve estar alinhado com o menisco da solução, pois caso contrário duas coisas podem ocorrer: (i) com o anel abaixo da linha do

menisco, a zona de afiamento do filamento expande-se até à profundidade a que estiver a linha do anel, dando origem a pontas muito longas, que apesar de trazerem benefícios utilizando o método de isolamento que se descreve neste trabalho, mas dificultam a manipulação das mesmas; (ii) com o anel um pouco acima da linha do menisco, mas ainda tocando-o, pode ocorrer a formação de degraus no filamento, devido a uma alteração na altura do menisco formado entre a solução e o filamento.

- O sistema deve estar isento de vibrações.

O equipamento utilizado, baseado numa placa de aquisição controlada por software, permitiu verificar que mesmo após o corte da corrente automático do sistema continuavam a fluir correntes residuais para a solução, o que contribui para arredondar a ponta do filamento, aumentando o seu raio de curvatura. Na Fig. II.1.2a e b estão representadas duas curvas típicas de afiamento de uma ponta normal e de afiamento de uma ponta em degrau, respectivamente. Os degraus resultam das quedas de corrente devido à alteração da posição do menisco adjacente ao filamento. Estas quedas de corrente, no entanto, não são críticas e nem sempre significam um degrau na ponta, desde que a sua amplitude não seja muito elevada (Fig. II.1.2c). Quando este tipo de irregularidades se verifica com correntes muito baixas e já próximo do fim do tempo de afiamento típico, pode representar a quebra do filamento mas pode apenas significar uma queda mínima de corrente, um pouco antes da quebra do filamento (Fig. II.1.2d). Uma interpretação errónea do seu significado, pode levar o operador a desligar a corrente antes do filamento partir, ou tarde demais, levando a que a ponta fique arredondada devido ao tempo excessivo em que ficou em contacto com a solução. Idealmente o sistema de afiamento deveria estar equipado com um corte ultrarápido de corrente para evitar estes problemas [43]. Na Tab. II.1.1 resumem-se os principais problemas que podem surgir durante o afiamento.

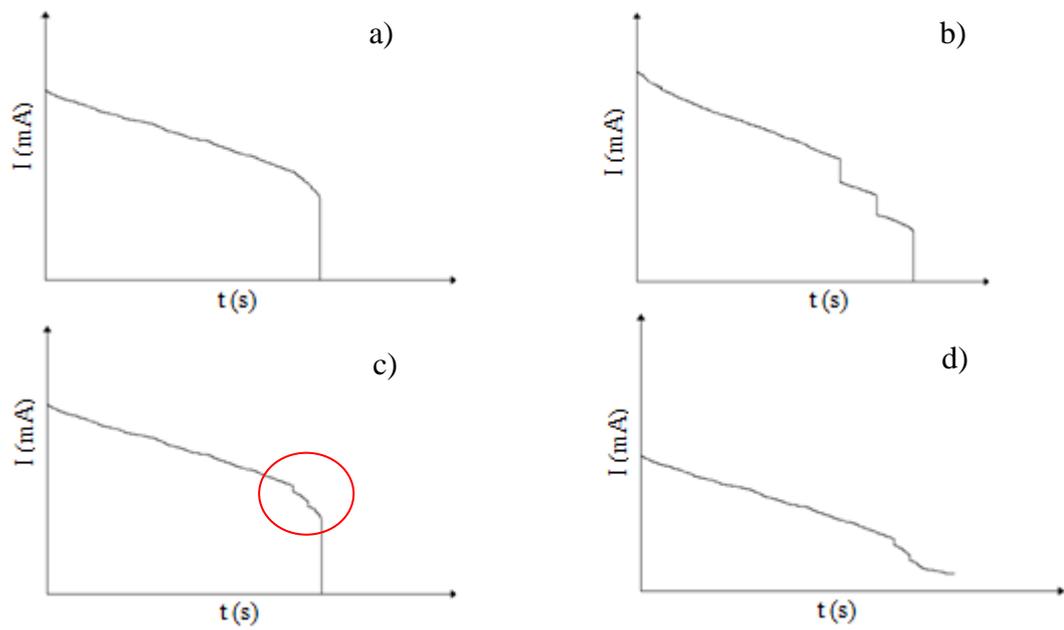
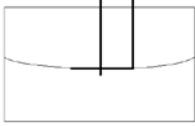
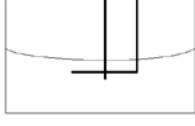
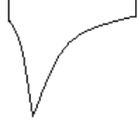
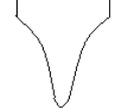
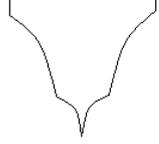
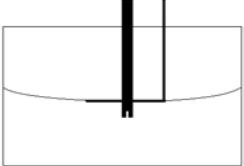
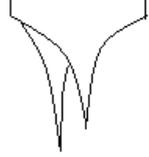


Figura II.1.2 – Curvas típicas de afiamento: a) curva de um bom afiamento; b) curva de um afiamento em degrau; c) curva com pequenas quedas de corrente inconsequentes (dentro do círculo); d) curva de afiamento de uma ponta arredondada.

Tabela II.1.1 – Imperfeições na geometria das pontas de tungsténio devido a erros do operador.

Defeito	Posicionamento	Geometria resultante
-		
1		
2		
3	 Corrente muito baixa	
4		
5		

Perante todas estas alterações à morfologia dos filamentos induzidos por um controlo inadequado, ou por um sistema desajustado, há vários parâmetros do processo de afiamento electroquímica e do circuito eléctrico que devem ser cuidadosamente acautelados:

- (i) O cátodo deve ser constituído por um metal que não reaja quimicamente com a solução de NaOH, como é o caso da platina, o metal utilizado neste trabalho.
- (ii) O afiamento deve decorrer numa faixa de potencial adequada de modo a que não se dê a deposição de um filme isolador de óxido de tungsténio na superfície em afiamento.
- (iii) A concentração da solução é importante para assegurar uma boa condutividade. Se assim não for, o tempo de afiamento do filamento torna-se bastante longo e mesmo aquando da quebra do mesmo, a ponta obtida tende a ficar arredondada.
- (iv) O comprimento do filamento que fica abaixo da zona de quebra do filamento (interface solução/atmosfera), é também determinante, pois com o diminuir dessa extensão, assiste-se também a uma diminuição da corrente que passa na solução, de modo que o efeito é semelhante ao referido no ponto (iii), ou seja, a ponta fica com uma geometria arredondada.
- (v) Se a extensão do filamento abaixo da zona meniscal do anel for excessiva, a probabilidade do filamento quebrar por acção física em vez de por acção electroquímica aumenta, originando uma ponta com um raio de curvatura maior que o desejado.
- (vi) O tempo de corte do circuito, após a queda da parte do filamento localizado abaixo do menisco deve ser o mais curto possível, assim como a corrente de corte deve ser a mais alta possível.
- (vii) Além de ter que formar um ângulo recto ou quase, o filamento deverá estar bem centrado no interior do anel pois o contrário pode dar azo a defeitos do tipo 1 ou do tipo 2 (Tab. II.1.1) na ponta, devido a gradientes de densidade de corrente e de densidade de espécies iónicas.
- (viii) O filamento deve ser apoiado em pelo menos 2 pontos, sendo que um deles deve ficar o mais próximo possível da zona de afiamento, para minimizar vibrações e distúrbios na sua posição de origem.
- (ix) As vibrações são um problema importante também na estabilidade da superfície da solução, pelo que é imperativo que todo o processo decorra num ambiente fechado, isolado acusticamente e sem circulação de ar.
- (x) O corte do filamento deve ser o melhor possível para evitar defeitos do tipo 5 da Tab. II.1.1.

II.2 Filmes de diamante nanocristalino dopado com boro (BDNCD)

II.2.1 Reactor HFCVD e adição de boro

A deposição de diamante nanocristalino sem dopagem e dopado com boro foi efectuada num reactor HFCVD (Fig. II.2.1a), com parede arrefecida a água, alterado especificamente para a co-deposição de B. A área máxima de deposição é de $6 \times 5 \text{cm}^2$, podendo ser utilizados até 6 filamentos em simultâneo (Fig. II.2.1b). O aquecimento dos filamentos é garantido por uma fonte de 3kW (Delta, Holanda), enquanto que o substrato é aquecido indirectamente com o calor proveniente do filamento. O fornecimento de gases é efectuado através de controladores de fluxo de massa (MFC – Mass Flow Controller, Bronkhorst, Holanda e Aalborg, EUA) e a pressão total é medida através de um sensor de pressão do tipo piezoeléctrico (STVAC, Alemanha). A temperatura dos filamentos é medida com um pirómetro de duas cores (Raytek, EUA), sendo a temperatura do substrato medida por um termopar tipo K posicionado sob o mesmo. Todo o sistema está ligado a um PC através de uma placa de aquisição de dados A/D e de uma placa conversora D/A ligada à porta série, permitindo o controlo e registo do fluxo de gases e o registo da temperatura e da pressão. O circuito de vácuo está equipado com um by-pass através de uma válvula de agulha que permite um ajuste fino e estável da pressão do reactor ao longo das deposições.

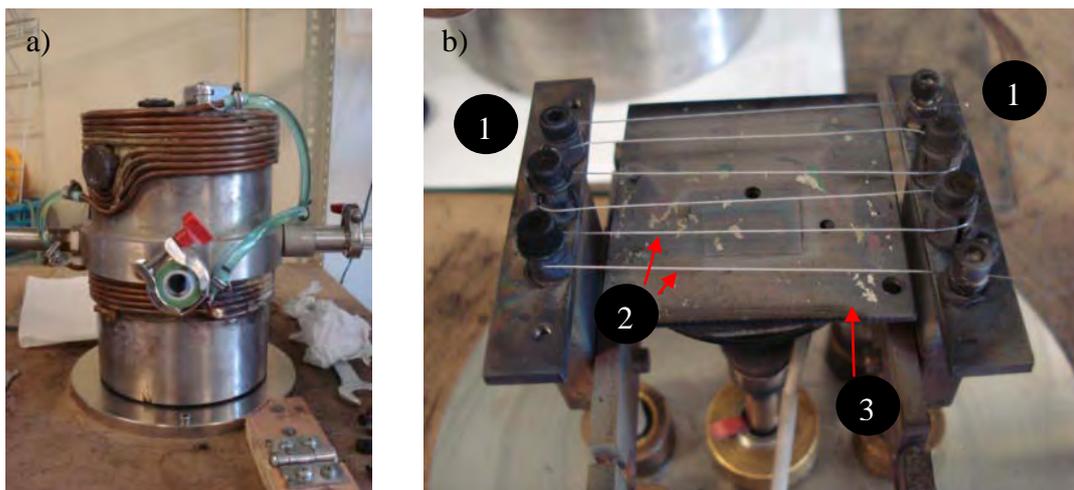


Figura II.2.1 – Reactor HFCVD utilizado no decorrer do trabalho: a) aspecto exterior da câmara arrefecida a água e janela para medição da temperatura dos filamentos; b) interior do reactor mostrando os eléctrodos (1), os filamentos (2), e o suporte do substrato com termopar (3).

A introdução de boro no reactor representou um obstáculo experimental difícil de ultrapassar. Primeiro, porque dos possíveis compostos que podem servir como fontes de boro, os que se encontram no estado gasoso à pressão atmosférica, condição que facilitaria o seu uso, são geralmente tóxicos ou explosivos ou as duas coisas em simultâneo (e.g. diborano - B_2H_6). Como alternativa é possível recorrer-se ao uso de fontes de boro líquidas ou sólidas. A vertente sólida envolve a utilização de boro colocado simplesmente sob ou em torno do substrato. O maior inconveniente da utilização de dopante sólido é o facto de ser completamente impossível controlar o fluxo de boro que se difunde para os filmes de diamante, que dependerá não só da temperatura de filamento e de substrato mas também da pressão total e fluxo de gases.

Neste trabalho utilizou-se a via líquida, utilizando para o efeito uma solução de B_2O_3 dissolvido em etanol com uma concentração de $B/C = 15000$ ppm, sendo esta razão definida pelos átomos de boro provenientes do B_2O_3 e os átomos de carbono provenientes do etanol. A solução é colocada no interior de um borbulhador e o arrasto da mesma é efectuado fazendo passar um fluxo constante de árgon pelo mesmo. A fracção de vapor de solução arrastada por este gás não foi determinada. No entanto, com base no trabalho de Silva et al., estima-se que o seu valor seja de cerca de 10% [45]. O controlo do arrasto é feito através de um fluxímetro/controlador de massa colocado antes da solução para evitar

ser danificado pela solução com boro. Nesta configuração o fluxo de gás Ar+B a entrar no reactor foi controlado por uma válvula de agulha e por uma válvula de esfera como representado na Fig. II.2.2: com a válvula de esfera completamente fechada, acciona-se o MFC a 100%, de modo a deixar passar árgon, cujo fluxo diminui até se equalizar a pressão no interior do borbulhador com a da linha de árgon. A entrada da mistura Ar+B na câmara do reactor é então controlada pela válvula de agulha sendo o valor do fluxo medido pelo MFC a funcionar agora meramente como fluxímetro.

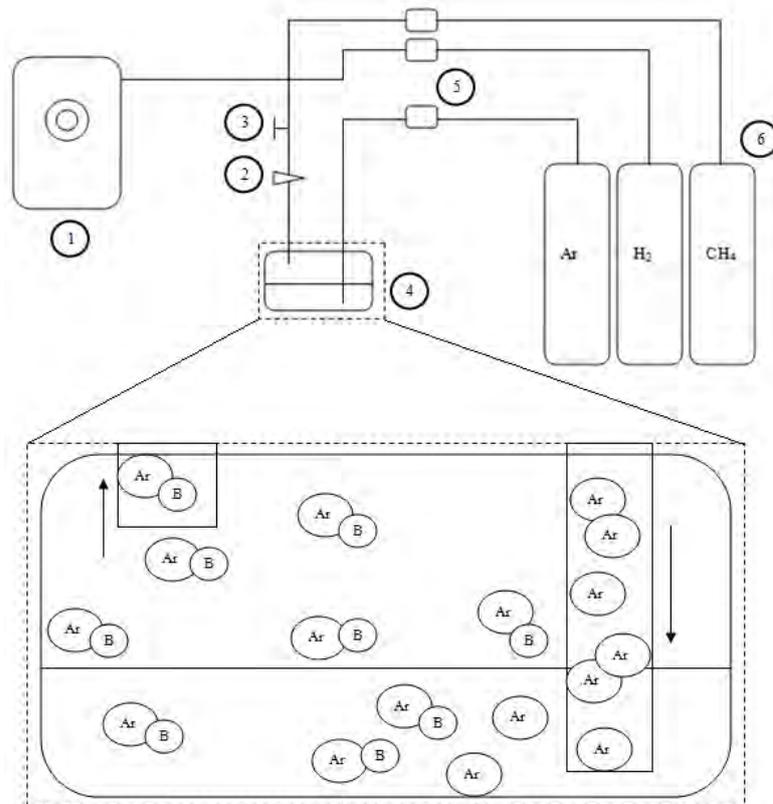


Figura II.2.2 – Circuito de gases utilizado na deposição de BDNCD pelo método HFCVD.
1.Reactor HFCVD; 2.Válvula de agulha; 3.Válvula de esfera; 4.Borbulhador; 5.MFCs;
6.Garrafas de gás.

II.2.2 Pré-tratamento de substratos planos e de filamentos afiados

II.2.2.1 Substratos planos de silício

Os substratos de silício foram obtidos a partir da clivagem de bolachas maiores de silício do tipo p, da qual resultaram pequenos pedaços de cerca de 1x1 cm. Estes pequenos substratos foram seguidamente submetidos a um processo de riscagem manual durante 8 minutos com pó de diamante de granulometria 0,5-1 μm , após o que foram limpos ultrasonicamente em etanol para remoção de partículas residuais durante 10 minutos.

II.2.2.2 Substratos planos de nitreto de silício

A preparação dos substratos de nitreto de silício (Si_3N_4) foi obtida a partir de pó comercial Starck com composição adequada, já granulada e com ligante orgânico PREMIX Grade P. O pó foi sujeito a uma prensagem uniaxial a 160 MPa num molde anelar de secção rectangular. A sinterização sem pressão foi efectuada em forno de grafite (Termolab, Portugal) a 1750°C, à pressão de 1,25 bar de N_2 , durante 3 h.

Após a etapa de sinterização, o anel foi cortado em pequenos paralelepípedos de 15x10x2 mm, que seguidamente foram rectificadas e polidos utilizando, sequencialmente, uma lixa de 1200 mesh, pano de polimento impregnado com pasta de diamante de granulometria 15 μm e finalmente de 1 μm . Após a preparação da superfície a depositar, procedeu-se à riscagem manual da mesma, sobre um pano de polimento, utilizando pó de diamante de granulometria 0,5-1 μm durante 8 minutos. Seguidamente, as partículas residuais na superfície da amostra foram removidas ultrasonicamente em etanol.

II.2.2.3 Filamentos afiados

Após observação no microscópio óptico, para avaliação da qualidade das pontas afiadas, procedeu-se à sua posterior preparação, no caso de apresentarem uma geometria adequada. Assim, tal como no caso dos substratos planos, efectuou-se a riscagem por ultrasons numa suspensão de pó de diamante nanométrico (3-5 nm) em água durante 1h. A concentração da suspensão foi ajustada para evitar a permanência de partículas de

nanodiamante nas pontas mesmo após a lavagem, uma vez que isso pode inviabilizar a utilização da correspondente ponta.

II.2.3 Deposição de filmes de BDNCD

II.2.3.1 Substratos planos

A deposição de diamante no reactor HFCVD foi efectuada utilizando 4 filamentos de tungsténio de 250 μm de diâmetro. Estes foram carburizados durante 15 minutos a 2300 $^{\circ}\text{C}$ numa atmosfera com 4% de metano e 96% de hidrogénio, a 100 mbar, antes de se proceder à deposição de diamante sobre os filamentos. A distância entre o substrato e os filamentos de tungsténio manteve-se constante e igual a 5 mm, para todas as amostras produzidas. No final do ensaio de deposição dos filmes de diamante, fechou-se a linha do árgon e do metano e manteve-se a do hidrogénio aberta enquanto se procedeu ao arrefecimento lento dos filamentos de tungsténio, para que ocorresse a remoção de eventuais impurezas que possam estar na superfície do filme. Após este processo, a taxa de arrefecimento utilizada foi de ~ 70 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para as amostras com substratos de Si e de Si_3N_4 , e revelou-se baixa o suficiente para evitar a delaminação dos filmes.

As diferentes condições de deposição sobre substratos de silício, de nitreto de silício e sobre filamentos afiados de tungsténio são indicadas no Capítulo III nas Tabs. III.1.1, III.1.2 e III.3.1, respectivamente.

II.2.3.2 Filamentos afiados

A deposição de BDNCD sobre filamentos afiados foi idêntica à descrita no ponto anterior, com destaque para o modo como foram dispostos sobre o substrato e para a taxa de arrefecimento. Relativamente ao posicionamento, os filamentos de W foram mantidos numa posição vertical de modo a não danificar as extremidades afiadas e a proporcionar um acesso uniforme a todos os pontos da superfície a depositar. Assim, o sistema de fixação consiste em dois filamentos, também de tungsténio, enrolados um em torno do outro, que, por acção do atrito, seguram verticalmente um filamento, conforme descrito na Fig. II.2.3. Quanto ao arrefecimento dos filamentos de W após o revestimento e tendo em

conta a maior diferença entre o coeficiente de expansão térmica do tungsténio e do diamante, a taxa de arrefecimento foi mais baixa do que para os substratos planos (~ 35 °C/min). Em todas as amostras produzidas não houve evidência de delaminação imediata ou posterior.

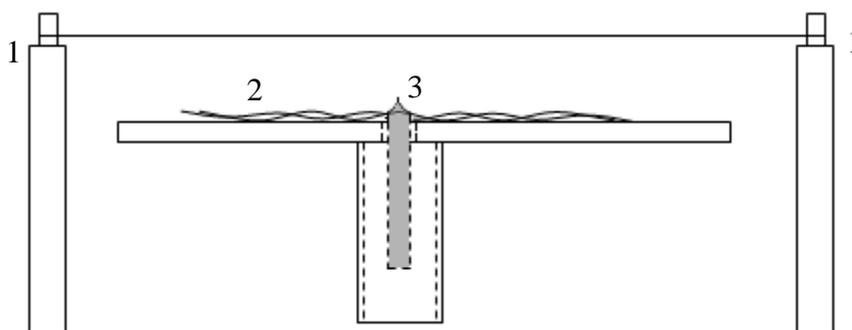


Figura II.2.3 – Sistema de fixação das pontas de tungsténio usado para a deposição de BDNCD.

1. Eléctrodos; 2. Suporte do substrato; 3. Ponta de tungsténio.

II.3 Isolamento dos UMEs

Para que os filamentos de tungsténio afiados e revestidos com uma camada condutora de BDNCD possam ser utilizados como microeléctrodos em aplicações electroanalíticas é necessário proceder ao seu isolamento eléctrico, permanecendo exposta apenas a ponta em contacto com o electrólito. Esta etapa de isolamento dos UMEs é das mais críticas do processo dado que o revestimento isolante deve ser, tal como o BDNCD, inerte quimicamente em condições muito severas. Por outro lado existem vantagens analíticas se a parte do UME exposta à solução adoptar uma geometria bem definida como as mencionadas na Tab. I.5.1. O material isolante deve então ser inerte quimicamente para não afectar a medição dos resultados, nem através da alteração da composição química provocada pela sua dissolução, nem pela alteração da área exposta do eléctrodo.

II.3.1 Isolante e equipamento desenvolvido

Os materiais isolantes mais comumente utilizados, de acordo com a literatura, são o verniz das unhas, resinas termoendurecíveis (epoxy) ou teflon líquido [31, 46]. Devido à disponibilidade imediata dos dois primeiros isolantes referidos, fizeram-se testes prévios com o verniz das unhas e com resinas epoxy. A equivalência na dificuldade de utilização de ambos os materiais no revestimento dos filamentos com filmes de BDNCD e a maior resistência química da resina epoxy levaram à escolha desta como opção principal para o isolamento eléctrico.

O método de isolamento mais habitual na literatura consiste em isolar todo o UME [47] e remover apenas a porção de isolante da área que se pretende expor. A remoção do isolante, não é uma tarefa fácil devido à dimensão micro- ou nanométrica dos UMEs, e também devido ao facto de não haver nenhum solvente disponível para a remoção fácil da resina epoxy. Neste trabalho optou-se por revestir quase todo o filamento deixando apenas exposta a extremidade do UME. Numa fase inicial, a aplicação da camada de isolamento foi efectuada fazendo passar o UME através de uma pequena gota de epoxy colocada sobre a extremidade de um parafuso invertido (Fig. II.3.1). No entanto, a dificuldade em manter a gota estável e uniforme durante o isolamento conduziu a uma alteração da montagem experimental desenvolvida em laboratório (Fig. II.3.2). Nesta versão, o controlo da extensão do isolamento foi feito utilizando uma mesa X-Y, com controlo micrométrico manual e um pequeno microscópio óptico (Fig II.3.3).

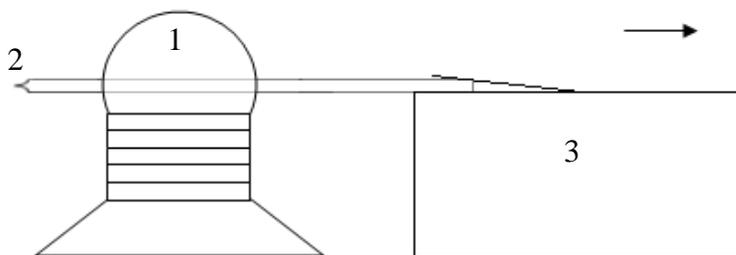


Figura II.3.1 – Esquema ilustrativo do primeiro método de isolamento de UMEs por arrasto. 1.Gota de resina epoxy; 2. Filamento de W revestido a BDNCD; 3.Sistema de arrasto do filamento.

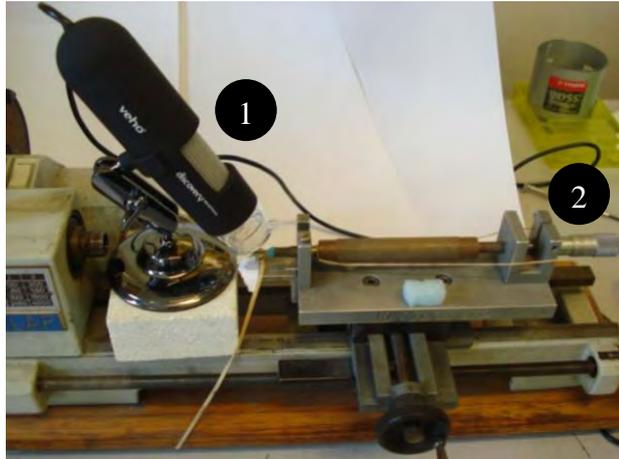


Figura II.3.2 - Montagem experimental utilizada para o isolamento dos UMEs onde se pode visualizar o microscópio óptico (1) e o sistema de arrasto do filamento (2).

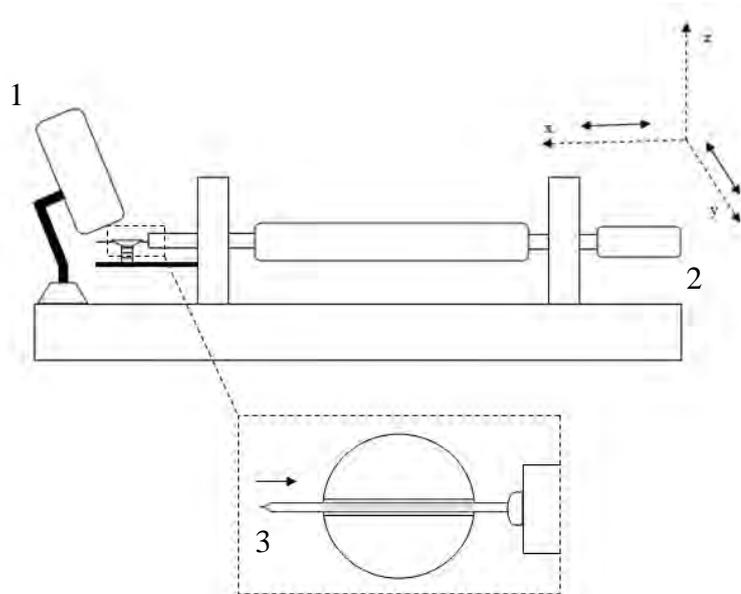


Figura II.3.3 – Esquema representativo da Fig. II.3.2: 1 - microscópio óptico; 2 - micrómetro para controlar o arrasto do filamento; 3 - UME. Na caixa: vista de cima de UME mergulhado em resina epoxy contida na fenda do parafuso.

II.3.2 Técnica de aplicação do isolamento

Inicialmente preparou-se a resina de epoxy, com 15 partes de resina para 2 partes de endurecedor (em volume) colocando-se uma pequena gota na fenda de um parafuso. Imergiu-se então a parte central do UME nessa resina através da fenda, de modo a que ambas as extremidades ficassem fora da fenda. A extremidade do filamento sem revestimento de BDNCD foi cuidadosamente inserida num pequeno pedaço de plasticina colado a uma haste metálica que se encontrava acoplada a um micrómetro. Através da rotação deste, o UME deslocou-se através de resina com elevada precisão. Para visualizar este movimento utilizou-se um pequeno microscópio com ampliação máxima de 400x, que possibilitou a execução de um isolamento controlado e quase perfeito na extremidade do UME. Após este processo, retirou-se o filamento da gota e deixou-se ocorrer a cura da resina à temperatura ambiente, ficando o UME pronto a utilizar.

II.4 Caracterização das amostras

II.4.1 Caracterização morfológica e química

A caracterização morfológica e microestrutural de todas as amostras foi feita utilizando microscopia electrónica de varrimento (SEM – Scanning electron microscopy, Hitachi S4100 e Hitachi SU-70). Algumas das amostras planas e dos filamentos revestidos com diamante nanocristalino não necessitaram da camada condutora de carbono, visto que possuíam condutividade eléctrica suficiente para evitar o efeito de carga durante a visualização por SEM.

A caracterização química das diversas amostras produzidas no que se refere à detecção da presença de diamante e de fases grafíticas, e de tensões residuais foi efectuada usando espectroscopia de μ -Raman, equipada com um laser de 50 mW de comprimento de onda de 325 nm.

II.4.2 Caracterização eléctrica dos filmes sobre substratos planos

A caracterização eléctrica dos filmes planos foi feita com sonda linear de 4 pontas, desenvolvida no laboratório a partir de uma placa de aquisição de dados A/D + D/A e de software desenhado especificamente para o efeito a partir da plataforma DasyLab. Para o caso da técnica de 4 pontas impôs-se uma diferença de potencial nos eléctrodos das extremidades e mediu-se a corrente através dos eléctrodos do meio, segundo o esquema da Fig. II.4.1. Esta configuração fornece uma medição mais exacta do valor da resistividade dos filmes do que a alternativa da sonda de dois eléctrodos, uma vez que permite desprezar a resistência de contacto entre as pontas dos eléctrodos e o filme (Eq. 13).

$$R_{total} = R_{filme} + R_{contactos} + R_{circuito} \quad (13)$$

Com a sonda de 4 pontas, $R_{total} = R_{filme}$, dado que os outros dois componentes podem ser ignorados. Isto deve-se ao facto da corrente que passa pelo circuito de alta impedância do voltímetro ser nula ou desprezável, pelo que a queda de potencial medida é apenas a que ocorre ao longo do filme. A Eq. 14, referente à resistividade, adequa-se à situação ideal em que a amostra é infinita em todas as suas 3 dimensões. No caso dos filmes finos, existe um factor de correcção, F , (Eq. 15) pelo qual é necessário multiplicar a Eq. 14, que se aplica quando $t < d/2$, em que t é a espessura do filme, e d é o espaçamento entre cada uma das quatro pontas, obtendo-se a expressão correcta que traduz a resistividade dos filmes finos (Eq. 16).

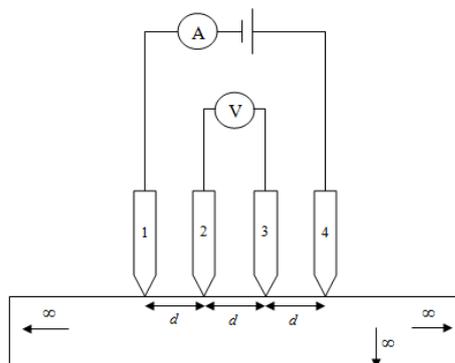


Figura II.4.1 – Sonda eléctrica de 4 pontas.

$$\rho = 2\pi d \frac{V}{I} \quad (14)$$

$$F = \frac{t/d}{2 \ln(2)} \quad (15)$$

$$\rho = 2\pi d \frac{V}{I} \times \frac{t/d}{2 \ln(2)} = 4,53t \frac{V}{I} \quad (16)$$

II.4.3 Caracterização electroquímica dos UMEs

Na fase final do trabalho foram efectuados os primeiros testes exploratórios de voltametria cíclica para avaliar o comportamento electroquímico dos UMEs em termos de inércia química e janela de potencial de trabalho. Para o efeito utilizou-se um arranjo a três eléctrodos, com o UME a funcionar como eléctrodo de trabalho, um eléctrodo auxiliar de platina e um eléctrodo de calomelanos saturado (SCE) como referência. A solução de ensaio foi NaCl 0.05M (Merck. p.a.). Utilizou-se um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT302N (Eco Chemie, Holanda) e a célula electroquímica encontrava-se dentro de uma gaiola de Faraday durante os ensaios. A voltametria cíclica foi feita entre -1.5V e +2V relativamente ao SCE com uma velocidade de varrimento de 100 mV s⁻¹.

Capítulo III

Resultados e Discussão

III.1 Filmes sobre substratos planos

III.1.1 Substratos de silício

Uma vez que o reactor HFCVD existente foi substancialmente alterado relativamente à configuração sem a opção de dopagem com boro, esperavam-se diferenças relativamente ao seu comportamento original, pelo que a obtenção de filmes contínuos de diamante nanocristalino dopado com boro (BDNCD) foi o objectivo da primeira fase deste trabalho. Para esse efeito utilizou-se como substrato silício semi-condutor tipo p, um material fácil de manipular e que permite desenvolver facilmente os parâmetros de deposição mais adequados. Utilizando como base de trabalho para os valores dos diversos parâmetros de controlo do reactor HFCVD dados já publicados [16], decidiu-se actuar sobretudo na temperatura do substrato, na razão CH_4/H_2 e na razão $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$. O conjunto de parâmetros utilizados nesta fase estão apresentados na Tab. III.1.1. O tempo total de deposição foi mantido constante e igual a 3h. Utilizou-se uma razão boro/carbono de 15000ppm pois após testes preliminares esta revelou ser a que permitia a introdução de boro, na gama de fluxos utilizados, sem perturbar excessivamente as condições de deposição de NCD.

Tabela III.1.1 – Condições experimentais utilizadas na deposição de BDNCD sobre substratos de silício

Amostra	T_f (°C)	T_s (°C)	P_t (mbar)	F_t (ml/min)	$F(\text{H}_2)$ (ml/min)	$F(\text{CH}_4)$ (ml/min)	$F(\text{Ar}+\text{B})$ (ml/min)	CH_4/H_2	$(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$	B/C (ppm)
S1	2300	700	50	97,93	90	6,43	1,50	0,071	0,017	15000
S2	2300	700	50	99,43	90	6,43	3,00	0,071	0,033	15000
S3	2300	700	50	78,00	70	5,00	3,00	0,071	0,043	15000
S4	2400	750	50	96,00	90	4,50	1,50	0,050	0,017	15000
S5	2400	750	50	96,90	90	5,40	1,50	0,060	0,017	15000
S6	2400	750	50	97,93	90	6,43	1,50	0,071	0,017	15000

III.1.1.1 Efeito da variação da razão CH_4/H_2

O estudo do efeito da variação da razão CH_4/H_2 no intervalo 0,05 a 0,071 efectuou-se mantendo os restantes parâmetros constantes, como se pode ver na Tab. III.1.1 para as amostras S4 a S6. As diferenças entre as três amostras são visíveis nas microfotografias SEM da superfície dos três filmes, Fig. III.1.1a, c, e, para razões CH_4/H_2 de 0,05, 0,06 e 0,071, respectivamente. Apesar de todas apresentarem um crescimento do com aglomerados de cristalites tipo “ballas like”, a amostra S5, de valor intermédio, apresenta o maior tamanho de aglomerados. De acordo com os parâmetros de produção das amostras, a tendência a observar seria no sentido de uma diminuição do tamanho destes aglomerados com o aumento da razão CH_4/H_2 devido ao aumento da taxa de nucleação secundária. Todos os filmes apresentam continuidade, porém o filme da amostra S5 parece ser o que apresenta mais descontinuidades, sendo por isso o filme com pior densidade de nucleação do substrato. A observação da secção transversal dos vários filmes de BDNCD produzidos, Fig. III.1.1b, d, f, para razão crescentes de CH_4/H_2 , confirma a menor densidade de nucleação no substrato da amostra S5 ($\text{CH}_4/\text{H}_2=0,06$) e o conseqüente alargamento das ilhas formadas sobre o silício. Estas observações indiciam uma certa falta de reprodutibilidade do método de pré-tratamento dos substratos por riscagem manual (processo de sementeira dos substratos com partículas de diamante).

Independentemente deste resultado, parece evidente que a taxa de crescimento dos filmes de BDNCD é favorecida para menores valores da razão CH_4/H_2 , como se pode verificar por observação das microfotografias das secções das amostras, Fig. III.1.1b, d, f. Os valores obtidos variam entre 0,7 $\mu\text{m}/\text{h}$ para a amostra S4, e 0,5 $\mu\text{m}/\text{h}$ para a amostra S6. A influência do aumento da razão CH_4/H_2 na diminuição da taxa de deposição está provavelmente associada à redução da concentração parcial de hidrogénio no reactor, pois o hidrogénio atómico é fundamental para a criação de locais de crescimento junto da superfície assim como para promover o metano a radicais metilo [37], dois aspectos fundamentais para se obter uma boa taxa de crescimento de filmes de diamante CVD.

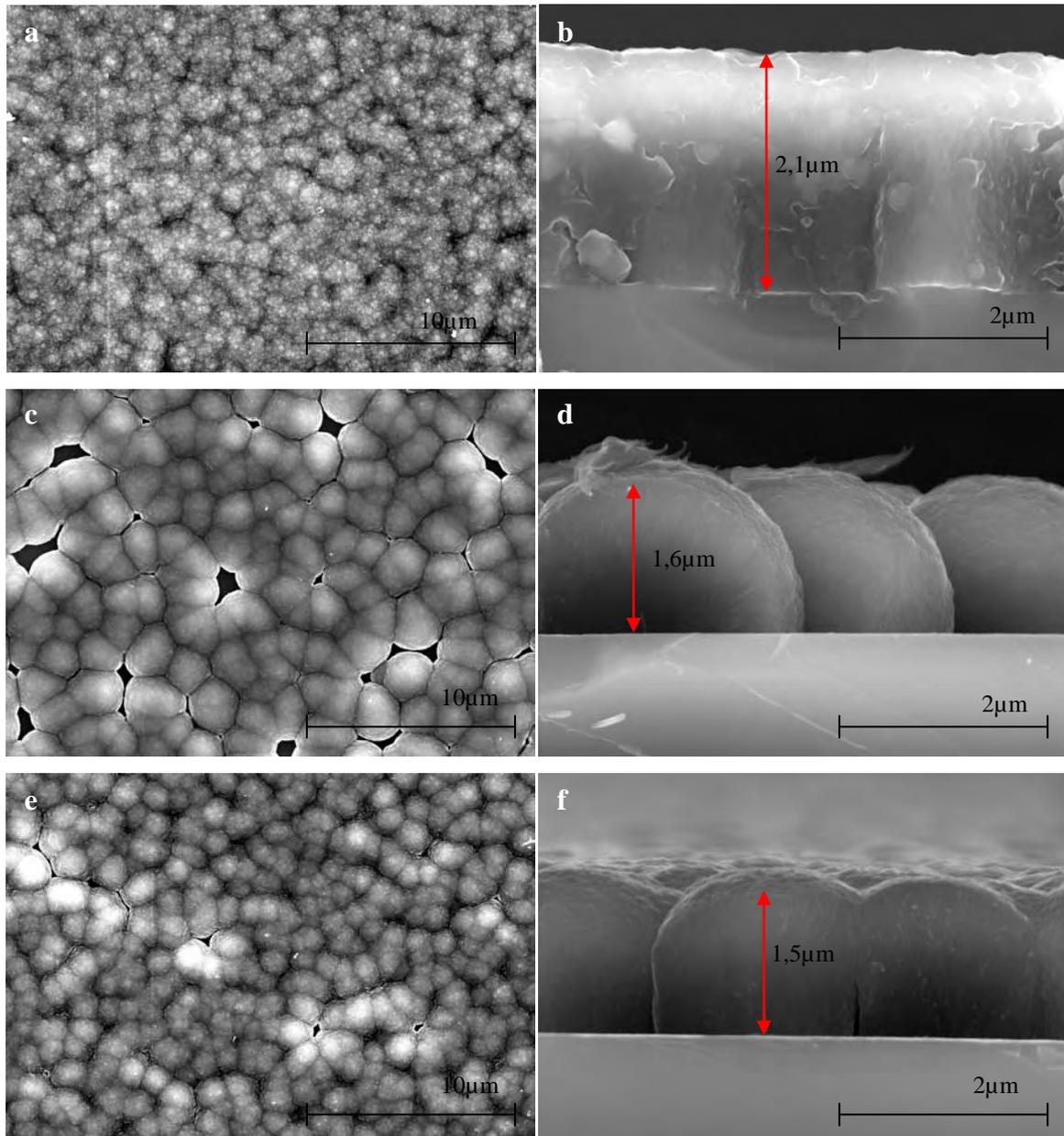
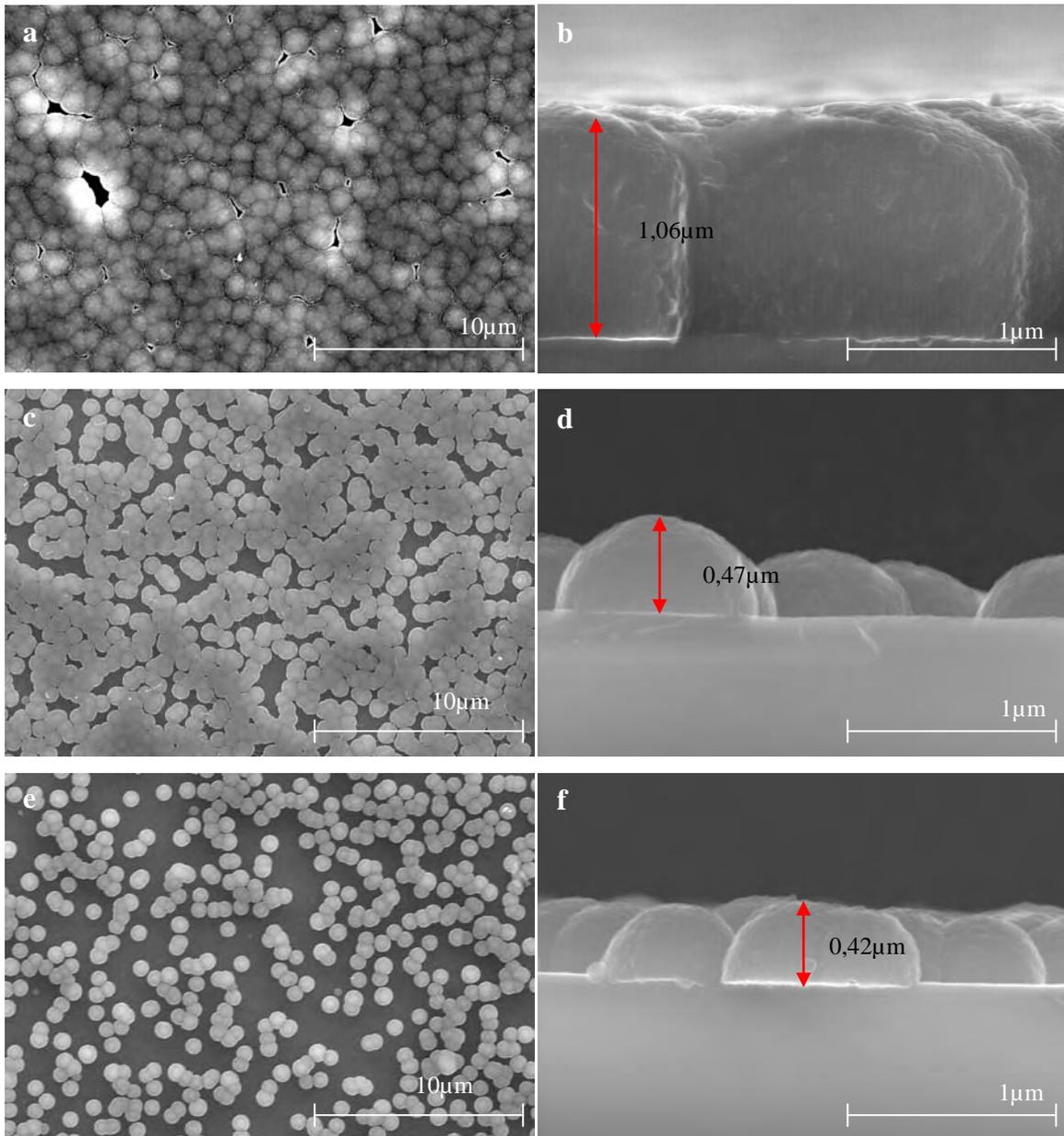


Figura III.1.1 – Vista de topo e da secção transversal dos filmes de BDNCD produzidos com razões de CH_4/H_2 de: a, b) 0,05 - S4; c, d) 0,06 - S5; e, f) 0,071 - S6.

III.1.1.2 Efeito da variação da razão (Ar+B)/H₂

Para avaliar a influência da variação da razão (Ar+B)/H₂ entre 0,017 e 0,043, na deposição de filmes de BDNCD, foi efectuada uma série de deposições com uma temperatura de substrato constante de 700 °C, temperatura de filamento de aproximadamente 2300 °C e uma pressão de 50 mbar. A razão CH₄/H₂ foi igualmente mantida constante e igual a 0,071. As amostras S1, S2 e S3 na Tab. III.1.1 correspondem a razões (Ar+B)/H₂ de 0,017, 0,033 e 0,043, respectivamente. A microestrutura da superfície dos filmes de BDNCD e a sua secção transversal está patente nas microfotografias da Fig. III.1.2. Todos os filmes são constituídos por aglomerados de cristalites (“ballas-like”). Nesta sequência é visível o papel desta razão quer na obtenção de filmes contínuos e fechados como na taxa de crescimento dos mesmos: é nítido que a menor razão (Ar+B)/H₂ resulta em taxas de deposição do filme de cerca de 0,35 µm/h (Fig. III.1.2b). Para a razão com um valor de 0,043, não só a taxa de crescimento dos aglomerados de cristalites é menor de (0,14 µm/h) como não se obteve sequer continuidade entre os mesmos (Fig. III.1.2f). Um efeito semelhante do aumento da razão de Ar/H₂ na deposição de NCD não dopado foi já observado [16], supondo-se que no presente trabalho a existência de boro dificulte a obtenção de diamante sobre o substrato.



III.1.2 – Microfotografias SEM da superfície e da secção transversal das amostras S1 (a,b), S2 (c,d) e S3 (e, f) com razões $(Ar+B)/H_2$ de, respectivamente 0,017, (S1), 0,033 (S2) e 0,043 (S3).

III.1.2 Substratos de nitreto de silício

A utilização de substratos planos de material cerâmico à base de nitreto de silício permite medir a condutividade eléctrica dos filmes de BDNCD, sem interferência do substrato, ao contrário do que sucede com o Si. Por outro lado, a aptidão deste cerâmico para ser utilizado como substrato para o revestimento com filmes de NCD para aplicações mecânicas está amplamente explorada [48]. Uma indicação disto consiste no facto da riscagem manual, que não funcionou adequadamente com substratos de Si, ter sido suficiente para a obtenção de filmes de BDNCD fechados, como se verá adiante. Isto poderá estar associado ao facto do cerâmico de nitreto de silício Si_3N_4 apresentar uma fase vítrea como fase ligante de baixa dureza, e inúmeras fronteiras de grão onde é possível existirem mais pontos de ancoragem para o diamante de 0,5-1 μm utilizado na riscagem, o que aumenta naturalmente a densidade de nucleação relativamente aos substratos de silício. Pelo facto de ser um material quimicamente diferente do silício, é possível que as espécies gasosas interajam de modo substancialmente diferente com as superfícies destes materiais, o que poderá constituir igualmente uma explicação para a diferença entre a densidade de nucleação de ambos.

As condições de crescimento de filmes de BDNCD utilizadas basearam-se no trabalho de desenvolvimento efectuado com os substratos de silício. No entanto, após alguns testes preliminares, rapidamente se percebeu que, mesmo para a maior razão $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$, a condutividade eléctrica medida pela técnica da sonda de 4 pontas entretanto desenvolvida não era suficiente para a aplicação em microelétrodos. Como se pode ver na Tab. III.1.2, foi necessário aumentar este rácio 10x, relativamente ao máximo utilizado para os substratos de silício. Outra condição importante foi a manutenção da temperatura de substrato no mínimo anterior de 700°C, o que permite minimizar as tensões de origem térmica e testar condições semelhantes às que se vieram a usar para os filamentos de W.

Tabela III.1.2 – Condições experimentais utilizadas na deposição de BDNCD sobre substratos de nitreto de silício.

Amostra	T _f (°C)	T _s (°C)	P _t (mbar)	F _t (ml/min)	F(H ₂) (ml/min)	F(CH ₄) (ml/min)	F(Ar+B) (ml/min)	CH ₄ /H ₂	(Ar+B)/H ₂	B/C (ppm)
N1	2350	700	50	80	70	5	5	0.07	0.07	15000
N2	2350	700	50	90	70	5	15	0.07	0.21	15000
N3	2350	700	50	105	70	5	30	0.07	0.43	15000

Como resultado do trabalho prévio de alteração de parâmetros de deposição de diamante nanocristalino (NCD), todos os filmes obtidos são contínuos, e observa-se que, apesar do filme ser construído a partir de aglomerados tipo “ballas-like”, como para o silício, os vários filmes são constituídos por partículas de tamanho nanométrico (Fig. III.1.3). Apesar de não haver valores quantitativos, a inspeção das micrografias SEM desta figura mostram que a amostra com maior razão (Ar+B)/H₂ possui menor tamanho de cristalite (Fig. III.1.3c) do que as de outras duas amostras. Isto deve-se por um lado ao efeito do aumento do teor de argon na taxa de renucleação durante o crescimento dos filmes de NCD e por outro à incorporação de boro que poderá promover também uma diminuição do tamanho de grão, como já foi verificado por outros autores [49].

A análise por espectroscopia de μ -Raman confirma que todos os filmes têm os picos característicos de diamante nanocristalino, como se pode verificar nos espectros da Fig. III.1.4. Há no entanto algumas diferenças na posição dos picos relativamente ao esperado para filmes de NCD sem dopagem com boro. Como se pode observar na Figura III.1.4, os picos e bandas presentes não correspondem exactamente à posição teórica das bandas correspondentes às diversas fases presentes: a 1150 cm⁻¹ e a 1480 cm⁻¹ surgem as bandas associadas aos trans-poliacetileno normalmente presente em filmes de NCD [50]; a 1332 cm⁻¹ surge o pico característico do diamante e a 1350 cm⁻¹ e 1580 cm⁻¹ as bandas D e G, respectivamente, associadas às fases grafiticas do carbono. Todos os picos se encontram desviados da posição normalmente observada em filmes não dopados o que se deve ao efeito dispersivo da incorporação do boro (Fig. III.1.4).

A evolução dos espectros Raman com o aumento da razão (Ar+B)/H₂, mostra uma visível diminuição da cristalinidade do diamante, o pico idealmente centrado a 1332 cm⁻¹, correspondendo o pico mais intenso à amostra N1 e o menos intenso à amostra N3. É

possível observar também uma diminuição no pico da grafite cristalina a 1580 cm^{-1} acompanhado de um ligeiro, mas progressivo aumento do pico da grafite amorfa a 1350 cm^{-1} . Pode concluir-se que os defeitos introduzidos no filme com a dopagem afectam não só a cristalinidade do diamante mas também a quantidade de fases gráficas presentes nos filmes de BDNCD. Como a dopagem com B é feita através do arrasto da solução por árgon, a razão Ar/H_2 aumenta com a dopagem com boro o que contribui para aumentar a taxa de renucleação e deste modo para alterar a estrutura do diamante nanocristalino que se obtém [10]. Por outro lado, a posição do pico do diamante desvia-se ligeiramente da posição de equilíbrio, 1332 cm^{-1} , para $1331,2\text{ cm}^{-1}$ no caso da amostra N1 e 1333 cm^{-1} no caso da amostra N3 o que indica que a dopagem com boro não afectou grandemente o estado de tensões a que o filme está sujeito.

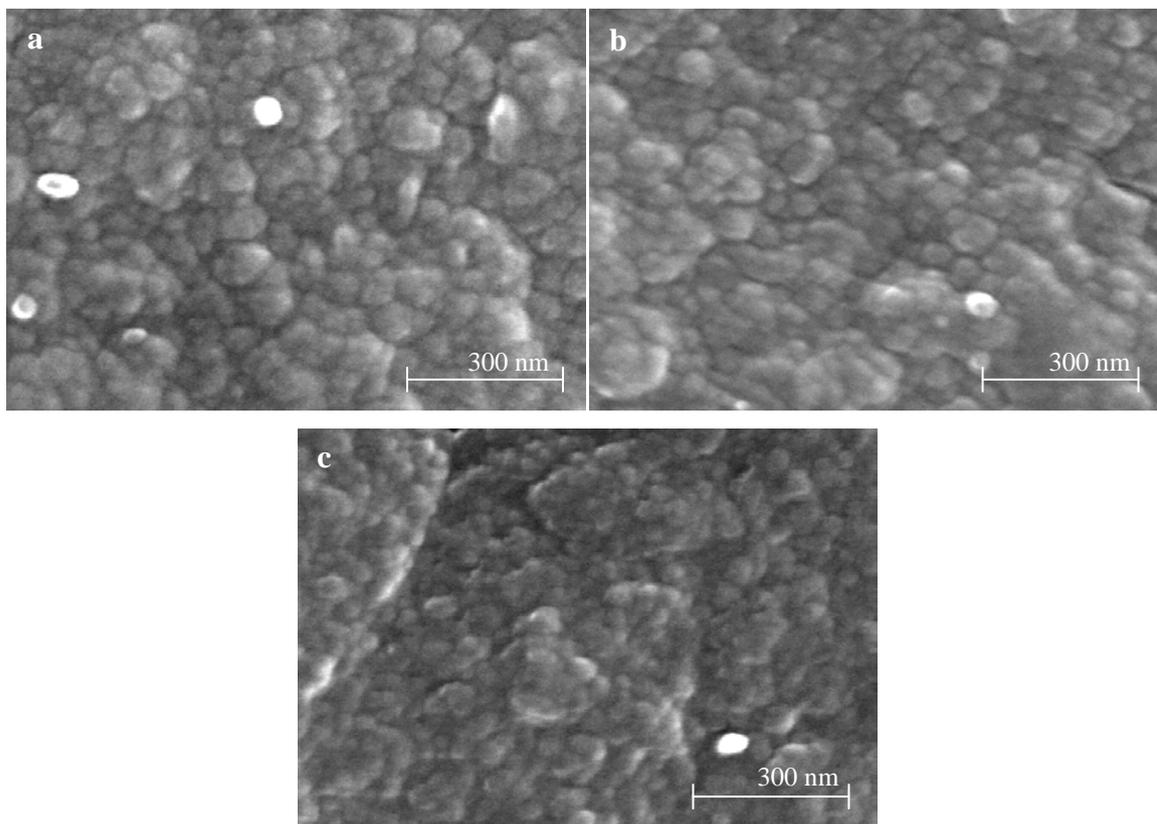


Figura III.1.3 - Superfície das amostras com razões de $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$ de: a) 0,07 (N1), b) 0,21 (N2) e c) 0,43 (N3).

A medição da resistividade eléctrica destes filmes foi feita com uma sonda de 4 pontas, tendo sido obtidos valores entre 423 Ω .cm para a amostra N3 cujo filme foi obtido para a maior razão (Ar+B)/H₂ e 1170 Ω .cm para a amostra N1 com menor concentração de boro (Tab III.1.2). Estes valores são superiores aos de filmes de BDNCD obtidos pela técnica HFCVD sobre substratos de silício por May et al. [12], mas indicam um efeito efectivo do boro na condutividade eléctrica. A grandeza dos valores obtidos pode ser um indício de que o boro se localizou sobretudo nas fronteiras de grão, não dopando efectivamente a rede do diamante nanocristalino. A contribuição da dopagem com boro é assim menor, pois não ocorre em todo o volume do filme, ficando a condução eléctrica limitada às fronteiras de grão.

Tabela III.1.3 – Resistividade eléctrica dos filmes de BDNCD depositados sobre nitreto de silício, medida com a sonda eléctrica de 4 pontas.

Amostra	Resistividade 4 pontas (Ω .cm)
N1	1170
N2	789
N3	423

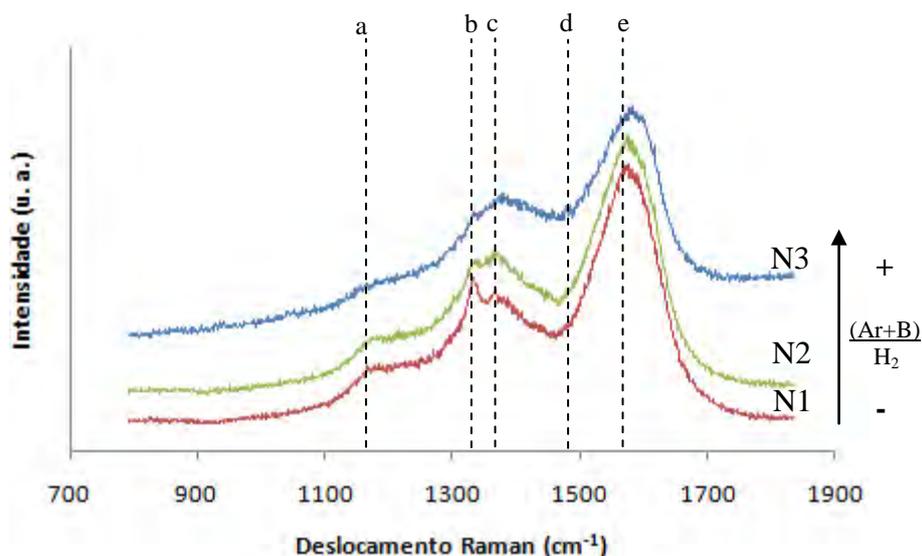


Figura III.1.4 – Espectros de μ -Raman dos filmes de BDNCD depositados em nitreto de silício com indicação dos picos característicos do NCD não dopado associados à presença de: a), d) trans-poliacetileno (1150 cm^{-1} , 1480 cm^{-1}); b) diamante (1332 cm^{-1}); c) banda D (1350 cm^{-1}); e) banda G (1580 cm^{-1}).

III.2 UMEs

Antes do revestimento com BDNCD, as pontas de tungsténio foram afiadas com geometrias diferentes. Dois dos parâmetros geométricos que importa conseguir na etapa do afiamento de filamentos são um raio da ponta muito reduzido, se possível abaixo de 100 nm, por questões de desempenho do UME como já foi referenciado no capítulo I e um ângulo de abertura igualmente o mais reduzido possível. A par deste último é necessário também salientar o comprimento total da ponta afiada, dado que é esta combinação que determina uma melhor acessibilidade dos UMEs quando se exige que a medição ocorra num espaço ínfimo ou a profundidades elevadas. O esquema da Fig. III.2.1 mostra as medidas características da ponta de um UME, sendo R o raio da ponta, L o diâmetro do filamento, γ o ângulo de abertura da extremidade e λ a altura da região cónica afiada.

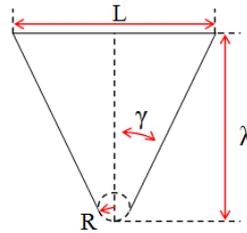


Figura III.2.1 – Dimensões características de um UME.

Na Fig. III.2.2a e III.2.2c, encontram-se as curvas de afiamento características de duas pontas que possuem geometrias finais diferentes. A curva da Fig. III.2.2a é uniforme, indicativa de uma ponta bem afiada e apenas com um raio de curvatura entre o tronco e a ponta cônica afiada. A micrografia da Fig. III.2.2b mostra que a ponta afiada deste modo pode ainda apresentar uma ligeira assimetria, devido a ligeira descentragem no posicionamento dentro do menisco com o electrólito (Tab. II.1.1). A curva de afiamento da Fig. III.2.2c apresenta um degrau pronunciado, devido a uma alteração na posição do menisco do filamento, indicando que a ponta tem duas zonas tronco-cônicas e um comprimento superior ao das pontas afiadas de acordo com a curva da Fig. III.2.2a. A micrografia SEM da Fig. III.2.2d é exemplificativa do deste tipo de curva de afiamento. (note-se que o defeito da ponta se deve unicamente a manuseamento indevido do filamento afiado).

Actuando sobre a concentração do electrólito, a posição do filamento, a voltagem de partida e sobre a fase final de corte de corrente é possível obter grande variedade de pontas com parâmetros geométricos bem distintos. Na Fig. III.2.3 estão registadas as micrografias SEM de três pontas de tungsténio afiadas, A, B e C, onde são claramente visíveis os diferentes ângulos de abertura assim como dos raios de curvatura da ponta. Estes valores característicos estão registados na Tab. III.2.1. O valor do ângulo de abertura depende essencialmente do posicionamento do filamento durante o afiamento, e essa dependência é observável através da análise das imagens de menor ampliação de cada uma das pontas. A abertura do ângulo da extremidade é tanto menor quanto maior a razão de aspecto, ou seja, quanto mais longa for a distância da base da ponta até à extremidade. A medida do raio depende mais da electroquímica do processo, e é tanto menor quanto maior for o valor da corrente de corte.

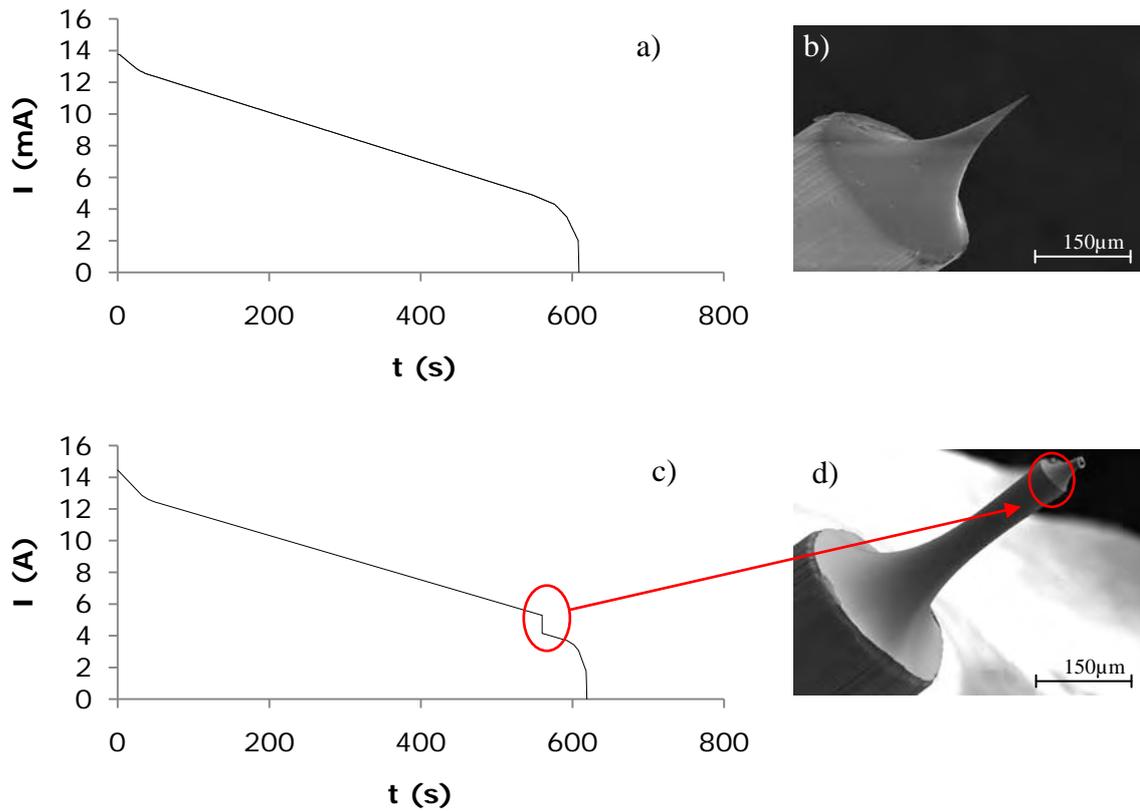


Figura III.2.2 – Curvas de afiamento típicas de um controlo adequado (a,b) e de um posicionamento inadequado do filamento junto ao menisco (c,d)

A qualidade do afiamento conseguido para as melhores condições está ao nível dos melhores resultados apresentados para este tipo de aplicação, tanto no que se refere ao raio de curvatura da ponta como do ângulo de abertura [31, 47].

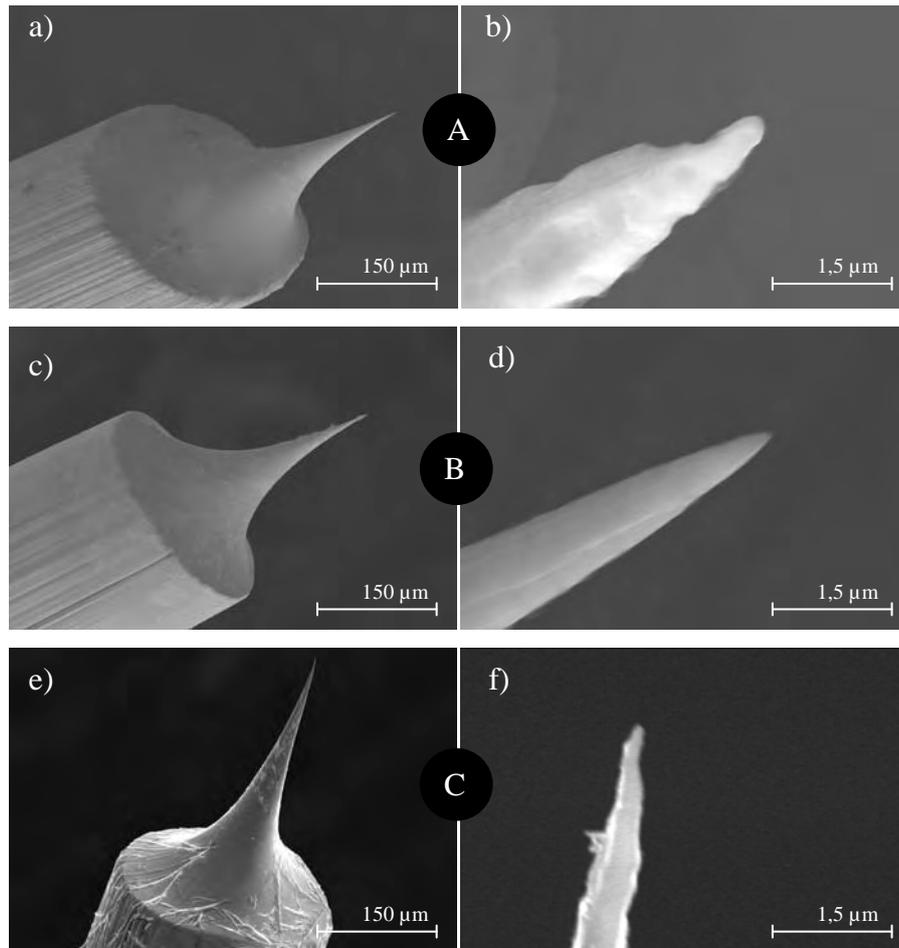


Figura III.2.3 – Variação do raio da extremidade e do ângulo de abertura das pontas de tungstênio a) e b) ponta A; c) e d) ponta B; e) e f) ponta C

Tabela III.2.1 - Valores típicos de parâmetros geométricos de pontas de tungstênio afiadas electroliticamente a partir de filamentos de 250μm de diâmetro.

Ponta	A	B	C
Parâmetro			
R (nm)	150	80	90
γ (°)	23	14	11
λ (μm)	270	250	340

A obtenção de pontas de tungsténio prontas a isolar electricamente após a etapa de revestimento com BDNCD revelou-se a fase cuja resolução experimental foi a mais difícil neste trabalho de desenvolvimento de UMEs. Um dos problemas deve-se ao facto de muitas das pontas se deformarem previamente ou durante a etapa de deposição de BDNCD, o que só é possível constatar após observação microscópica. As micrografias que se apresentam na Fig. III.2.4 correspondem a diversas amostras que, apesar estarem todas depositadas com BDNCD, apresentam defeitos decorrentes de uma das fases de preparação antecedentes: i) as pontas dos filamentos das micrografias das Fig. III.2.4a-f deformaram-se plasticamente durante o manuseamento ou na mudança de operação; ii) a assimetria da amostra da Fig. III.2.4a,b mostra também um posicionamento indevido do ânodo; iii) na Fig. III.2.4e,f mostra-se uma ponta com degrau devido à deslocação do menisco; iv) a operação de corte do filamento de tungsténio introduziu, ou revelou uma fissura interna que se propaga ao longo do mesmo, ficando visível após afiamento, micrografias da Fig. III.2.4g,h e que pode originar uma ponta dupla como a do defeito 5 da Tab. II.1.1.

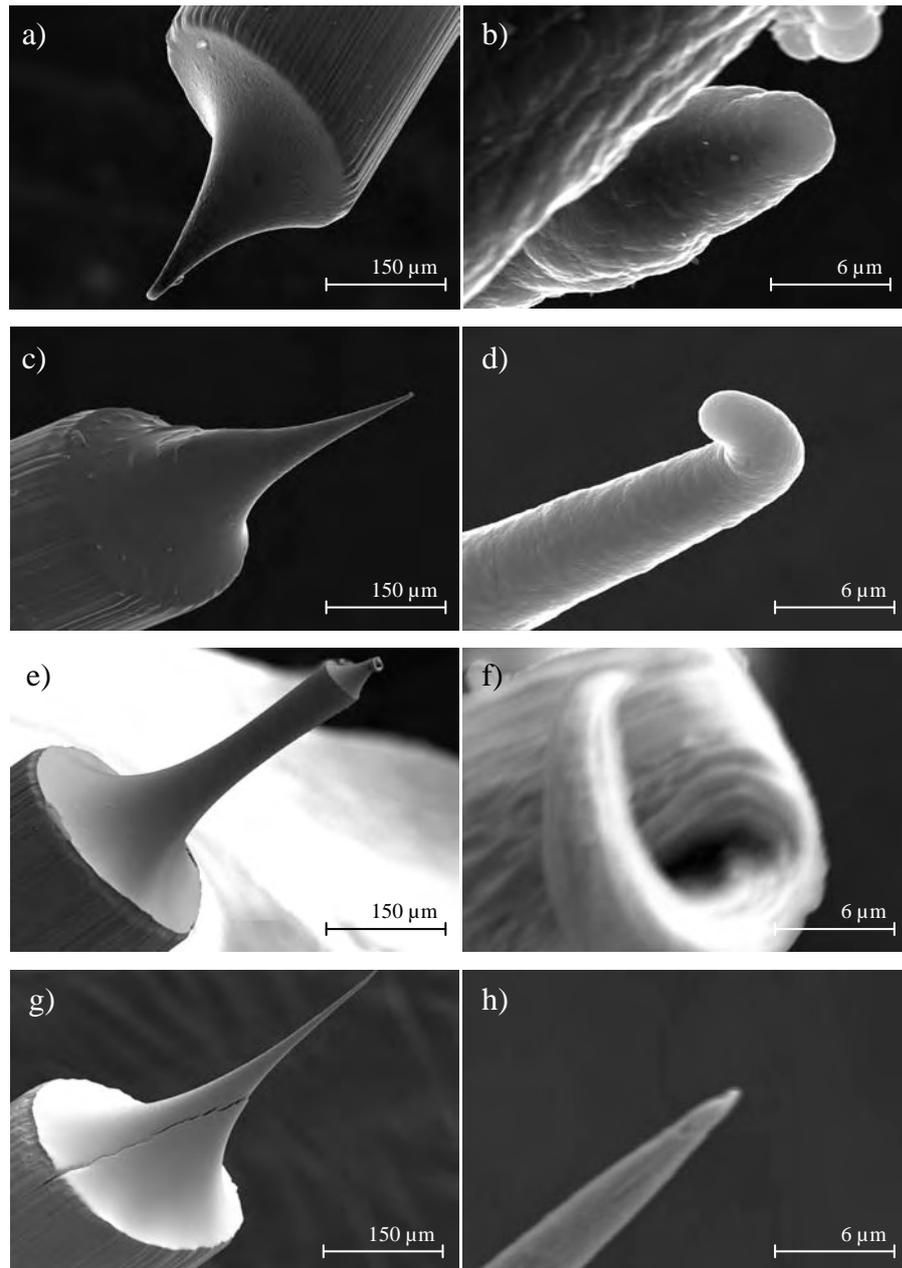


Figura III.2.4 – Defeitos diversos decorrentes de manuseamento inadequado das amostras. a, b) Posição indevida do filamento e deformação plástica na ponta; c, d) deformação plástica na ponta; e, f) ponta em degrau e deformação plástica na extremidade; g, h) extremidade excessivamente longa e fissurada.

III.3 Revestimento com BDNCD

A deposição de BDNCD sobre filamentos afiados de tungsténio foi efectuada utilizando o conhecimento adquirido com as deposições sobre substratos planos, em particular com os resultados obtidos utilizando substratos de nitreto de silício. No entanto, como tanto o material base como a sua geometria são radicalmente diferentes dos substratos planos, houve necessidade de testar um amplo conjunto de condições para a deposição de BDNCD.

Os parâmetros de deposição utilizados nesta etapa encontram-se registados na Tab. III.3.1 e envolvem uma gama de condições que permite não só garantir a deposição de filmes fechados de BDNCD para todas as amostras, como também estabelecer os limites que permitem obter BDMCD. Assim, os valores estabelecidos para as condições de deposição variam entre os que foram utilizados para os substratos de planos de Si (amostra W7), nos quais não se obteve filmes contínuos, e os utilizados nas deposições sobre nitreto de silício. Neste último caso usaram-se temperaturas mais baixas e razões de $(Ar+B)/H_2$ mais elevadas do que as do trabalho efectuado sobre os substratos de Si (e.g. amostra W5). Como durante o decorrer do trabalho todos os filmes obtidos foram contínuos, actuou-se essencialmente sobre a razão $(Ar+B)/H_2$, de modo a tentar otimizar a taxa de deposição que permite o revestimento completo dos filamentos afiados com filmes condutores eléctricos tão finos quanto possível. O limite das condições de deposição de BDNCD, na transição para a obtenção de diamante microcristalino, foi conseguido com a amostra W11 e por um acaso, com a amostra W12.

Existem vários aspectos relativos aos filmes de BDNCD depositados sobre filamentos de tungsténio que importa salientar. É importante esclarecer se o filme depositado é de diamante nanocristalino, se tem características microestruturais e adesão adequadas, qual o efeito das condições de deposição na taxa de crescimento dos filmes, qual a espessura de filme que garante o revestimento completo da extremidade afiada dos filamentos, da zona cónica e de parte do tronco cilíndrico e qual é o efeito que essa espessura exerce sobre os parâmetros geométricos do UME final.

Tabela III.3.1 – Condições de deposição dos filmes de BDNCD sobre filamentos de tungsténio afiados.

Amostra	T _f (°C)	T _s (°C)	P _t (mbar)	F _t (ml/min)	F(H ₂) (ml/min)	F(CH ₄) (ml/min)	F(Ar+B) (ml/min)	CH ₄ /H ₂	(Ar+B)/H ₂	B/C (ppm)	t _{dep.} (min)
W1	2350	670	50	79,0	70,00	5,00	4,00	0,07	0,06	15000	180
W2	2350	670	50	83,0	70,00	5,00	8,00	0,07	0,11	15000	180
W3	2350	670	50	90,0	70,00	5,00	15,00	0,07	0,21	15000	180
W4	2350	670	50	100,0	78,12	5,46	16,40	0,07	0,21	15000	30
W5	2350	670	50	105,0	70,00	5,00	30,00	0,07	0,43	15000	90
W6	2350	670	50	100,0	70,00	5,00	25,00	0,07	0,36	15000	120
W7	2400	700	50	77,0	70,00	5,00	2,00	0,07	0,03	15000	180
W8	2400	700	50	79,0	70,00	5,00	4,00	0,07	0,06	15000	180
W9	2400	700	50	100,0	78,13	5,47	16,41	0,07	0,21	15000	30
W10	2400	700	50	100,0	79,05	4,35	16,6	0,06	0,21	15000	30
W11	2300	700	90	105,0	96,00	4,00	5,00	0,04	0,05	15000	45
W12*	2300	670	70	95,0	70,00	5,00	20,00	0,07	0,29	15000	45
W13	2300	685	75	100,0	78,74	4,72	16,54	0,06	0,21	15000	30
W14	2350	670	80	100,4	90,00	5,40	5,00	0,06	0,06	15000	30

*Durante a deposição da amostra W12 ocorreu um aumento inesperado da temperatura do substrato

III.3.1 Efeito da espessura na geometria do UME

No processo de pré-tratamento dos filamentos, (Cap. II.2.2.1) fez-se a riscagem com uma suspensão de pó de nanodiamante em água destilada, utilizando uma tina ultrassónica. Este procedimento revelou-se muito eficaz, uma vez que para todas as condições da Tab. III.3.1 se obteve um filme contínuo de diamante (NCD ou microcristalino, dependendo das condições) dopado com boro, tanto para tempos longos de revestimento de 180 min como para os mais curtos de 30 min.

Os tempos de deposição para os primeiros ensaios de revestimento, de 180 min, revelaram-se excessivamente longos pois as pontas produzidas apresentaram um raio de curvatura muito elevado, como se pode observar na micrografia da Fig. III.3.1d, para a amostra W8. A selecção de tempo elevado baseou-se não apenas nas amostras planas mas também na literatura, dado que na generalidade dos trabalhos em que não é utilizado *bias*,

os tempos de deposição estão na gama 5h a 10h [31, 47]. Contudo, neste trabalho, foi possível alcançar taxas de deposição mais elevadas, o que permitiu depositar filmes contínuos em tempos tão curtos quanto 30 minutos.

Na Fig. III.3.1 é possível observar o efeito da espessura do revestimento com BDNCD, na geometria dos UMEs. As micrografias da Fig. III.3.1a-d referem-se à amostra W8 e as da Fig. III.3.1.e-h referem-se à amostra W5, nas quais se comparam os filamentos antes e após o revestimento. Os parâmetros geométricos dos UMEs têm uma influência decisiva na sensibilidade de medição e na acessibilidade a locais de dimensão muito reduzida, pelo que importa produzir UMEs de BDNCD geometricamente semelhantes à amostra W5.

A continuidade dos filmes de BDNCD nas amostras W5 e W8 pode ser comprovada pela observação da Fig. III.3.2 onde a microfotografia a) se refere à amostra W8 e permite avaliar a extensão da deposição dos filmes, mostrando distintamente a região de transição do filme depositado para a superfície metálica. As micrografias da Fig. III.3.2b-e referem-se à base do cone e ao início da zona cilíndrica antes (b, c) e após a deposição (d, e) e revelam uma suavização da superfície relativamente às arestas vivas que se observam na amostra não revestida, indicando que se trata de um filme contínuo, mas muito fino.

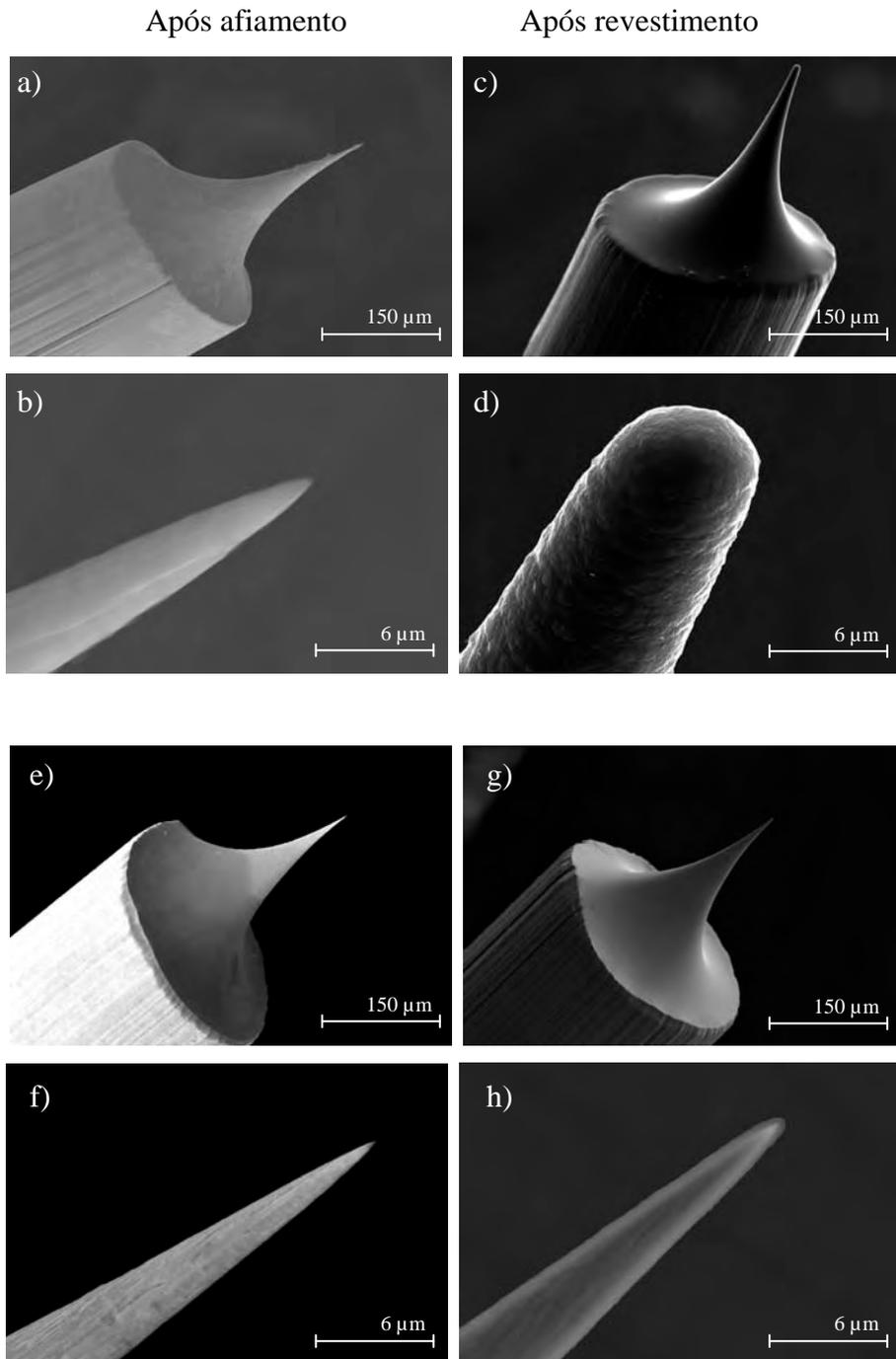


Figura III.3.1 – Micrografias da amostra W8 antes (a, b) e depois da deposição (c, d) e da amostra W5, antes (e, f) e após revestimento com BDNCD (g, h).

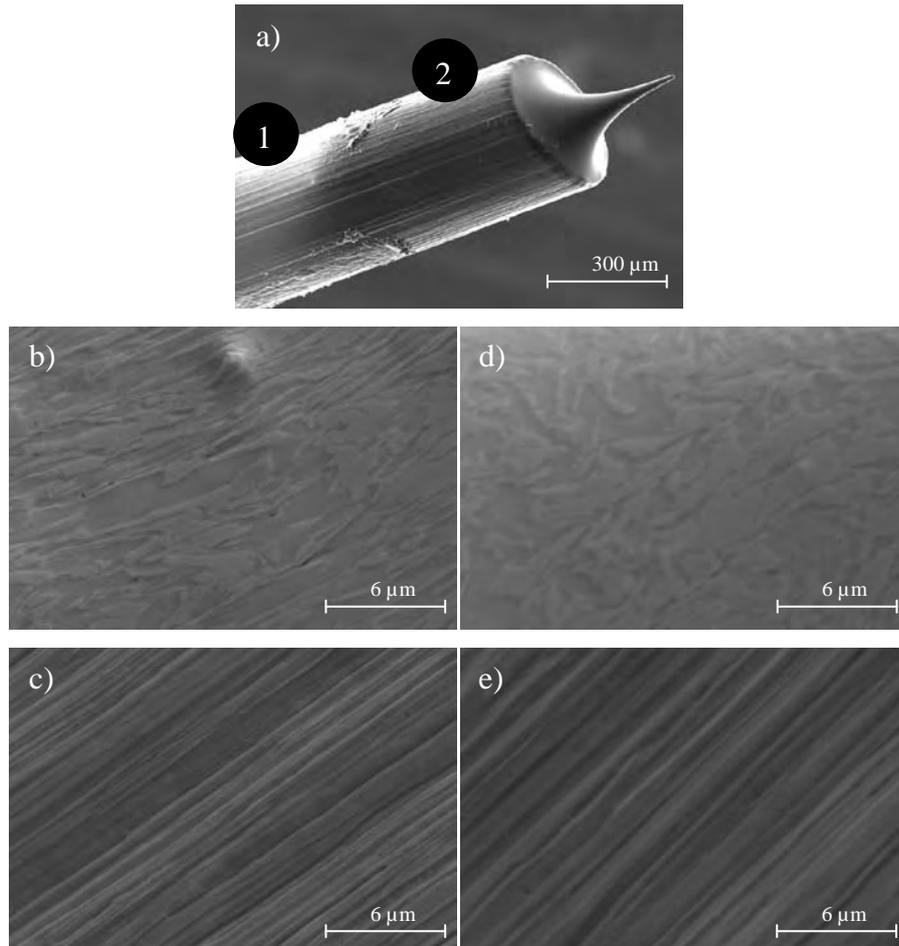


Figura III.3.2 – a) amostra W8 após revestimento onde são visíveis a zona não revestida (1) e a zona revestida com BDNCD (2); b, c) base do cone e início da zona cilíndrica da amostra W5 antes do revestimento; d, e) base do cone e início da zona cilíndrica da amostra W5, respectivamente, após revestimento com BDNCD.

III.4 Características microestruturais dos filmes dopados com boro

III.4.1 Efeito da razão $(Ar+B)/H_2$

O estudo do efeito da razão $(Ar+B)/H_2$ na microestrutura e espessura dos filmes de BDNCD sobre filamentos afiados de tungsténio foi efectuado com as amostras W1, W2 e W3 em que se mantiveram constantes todos os outros parâmetros. Nas microfotografias da Fig. III.4.1 observa-se que a textura superficial da amostras W1 e W2 com razões de

deposição (Ar+B)/H₂ de 0,06 e 0,11, respectivamente, é semelhante. No entanto, com o aumento desta razão para o dobro, amostra W3, obtém-se uma superfície com baixa rugosidade. Isto pode dever-se ao aumento da concentração de árgon relativamente ao hidrogénio, que como já foi referido no ponto I.1.2.1, é um gás que promove o aumento da taxa de nucleação secundária dos filmes, o que possivelmente possibilita a suavização do filme da amostra W3.

A obtenção de superfícies lisas e sem relevo acentuado é confirmado nas amostras W6 e W5, depositadas com razões (Ar+B)/H₂ de 0,36 e 0,43, respectivamente, apesar dos tempos de deposição serem diferentes (micrografias da Fig. III.4.2a,b). Qualquer uma destas três amostras apresenta uma rugosidade muito baixa tal como se verifica para a amostra W3, o que reforça a ideia de que realmente a taxa de nucleação assume um papel importante na obtenção deste resultado. Mais do que isso, é possível estimar a taxa de deposição nas amostras com filmes de menor espessura, dado que é possível ver, por contraste de número atómico, o substrato de tungsténio sob o filme de BDNCD (Fig. III.4.2a,b). Assim, comparando as amostras W6 e W5, observa-se uma diminuição da taxa de deposição de ~0,4 µm/h para ~0,23 µm/h, coincidente com o aumento da razão (Ar+B)/H₂. Como termo adicional de comparação pode referir-se que a amostra W1 depositada nas mesmas condições das W5 e W6, mas utilizando uma razão de (Ar+B)/H₂ de 0,06 e um tempo superior, de 180 minutos, teve uma taxa de deposição de ~0,6 µm/h. Estes resultados são de facto reveladores de que, além da influência da referida taxa ser decisiva na rugosidade dos filmes, também a taxa de deposição é afectada (Fig. III.4.3), diminuindo com o aumento da razão (Ar+B)/H₂. Este aumento significa também uma redução simultânea da concentração relativa de hidrogénio no reactor. Tal como referido no ponto I.1.2.1, este gás é o principal agente promotor de uma boa taxa de deposição, por originar locais activos de crescimento disponíveis para a adição de radicais metilo na superfície do filme, pelo que a redução da sua concentração é provavelmente o factor primordial a ter em conta para explicar o efeito da redução da taxa de deposição.

Como termo de comparação para os 30min de revestimento suficientes para se obter um filme contínuo de BDNCD sobre filamentos de tungsténio, refira-se que Hu *et al.* fazem referência a um tempo de deposição de 7h para conseguir um filme de BDNCD fechado num reactor HFCVD e com mistura de gás binária CH₄+H₂ [31]. Holt et al. por seu lado indicam que são necessárias 10h de deposição para se obter um filme contínuo de

BDNCD sobre filamentos de tungsténio, utilizando um reactor HFCVD auxiliado pela técnica BEN (Bias Enhanced Nucleation) que fomenta fortemente a nucleação dos filmes [47].

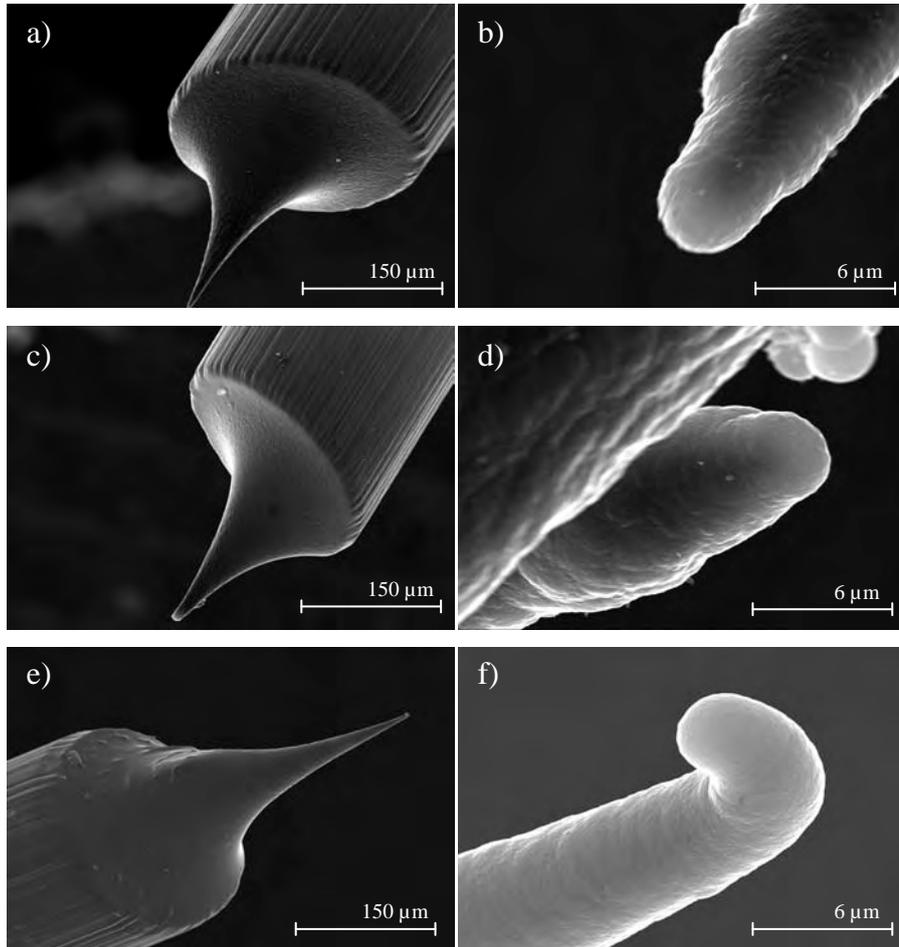


Figura III.4.1 – Microestrutura das pontas de W revestidas com BDNCD: a, b) W1; c, d) W2; e, f) W3.

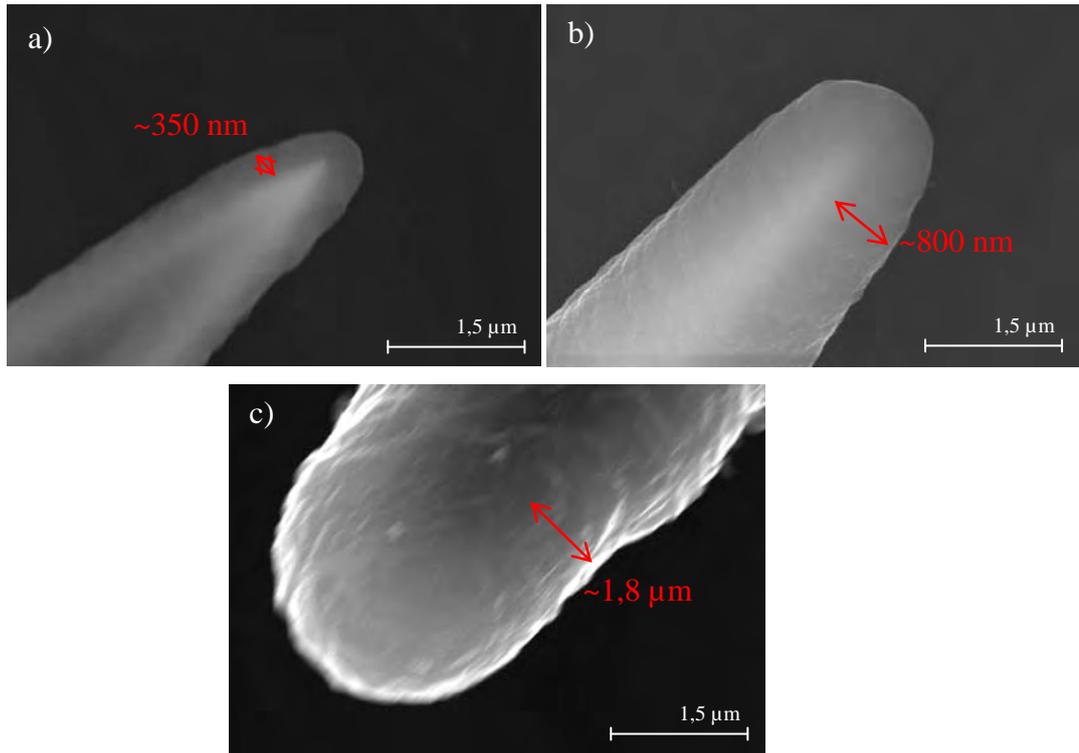


Figura III.4.2 – Espessura do filme de BDNCD depositado nas amostras a) W5, b) W6, c) W1.

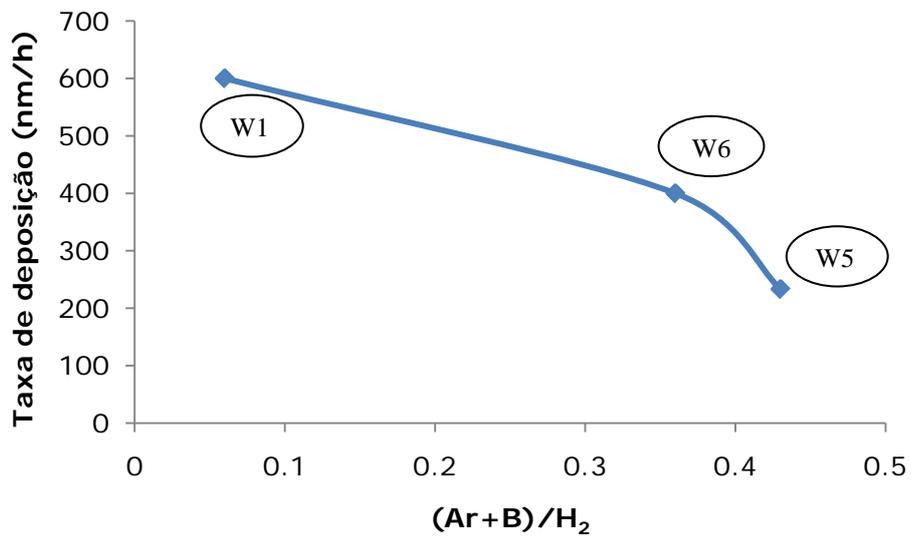


Figura III.4.3 – Taxa de crescimento dos filmes de BDNCD em função da razão (Ar+B)/H₂ nas amostras W1, W5 e W6.

Outros efeitos da razão (Ar+B)/H₂ nos filmes de BDNCD citados no ponto I.1.3 e referenciados na literatura [50, 51, 52] são a diminuição da intensidade do pico de Raman associado à presença de diamante, a 1332 cm⁻¹ e o seu deslocamento relativamente à posição original, que pode estar relacionado com a diminuição da cristalinidade do filme devido ao aumento da concentração de defeitos. A diminuição do pico é tanto mais acentuada quanto maior a razão (Ar+B)/H₂ utilizada na deposição dos filmes, como se confirma pela amostra W6 que é, das amostras analisadas por espectroscopia de μ -Raman, a que foi depositada com uma razão (Ar+B)/H₂ mais elevada (0,36), e a que apresenta o pico menos intenso, Fig. III.4.4.

O desvio que geralmente se observa relativamente ao pico associado ao diamante prende-se com a existência de tensões de tracção nos filmes, o que se traduz, nos espectros de Raman, por um desvio do pico do diamante para números de onda inferiores a 1332 cm⁻¹. Neste trabalho verificou-se exactamente o contrário, pois com o aumento da razão (Ar+B)/H₂ ocorreu um desvio para números de onda mais elevados, como se pode verificar pela análise dos espectros de Raman na Fig. III.4.4, o que indica a existência de tensões compressivas nos filmes. A amostra W14 foi depositada com a menor razão de (Ar+B)/H₂ e as restantes com razões progressivamente maiores. A amostra W6 foi depositada com o maior valor para esta razão e a que apresenta o pico associado ao diamante com maior desvio (1336 cm⁻¹), mas o facto de ter um tempo de deposição muito superior pode contribuir também para este efeito.

As tensões nos filmes podem ser intrínsecas ou de origem térmica. As tensões internas (Eq. 1 da Fig. III.4.5) nos filmes relacionam-se com a interacção dos átomos entre si e são normalmente tensões de tracção, cuja origem pode ser explicada, pelo modelo de relaxamento das fronteiras de grão, segundo o qual esta tensão advém da acção de forças de atracção atómica ao nível das fronteiras de grão e eventuais microporos presentes no filme. Estas identificam-se nos espectros de Raman através de um deslocamento do pico de 1332 cm⁻¹ para menores valores de número de onda. As tensões de origem térmica (Eq. 2 da Fig. III.4.5) são tensões que podem ser provocadas extrinsecamente pelo substrato que suporta o filme e podem ser de tracção ou de compressão, consoante o coeficiente de expansão térmica (CET) do substrato seja menor ou maior que o do diamante depositado, respectivamente. No último caso identificam-se nos espectros de Raman através de um deslocamento do pico de diamante para números de onda de maior valor. A tensão total no

filme resulta assim da soma entre a tensão interna e da tensão de origem térmica, e o pico do espectro de Raman a 1332 cm^{-1} desloca-se para a esquerda ou para a direita deste valor consoante o valor de σ_{total} na Eq. 17, seja negativo ou positivo (Fig. III.4.6).

$$\sigma_{total} = \sigma_{interna} + \sigma_{térmica} \quad (17)$$

O CET do carboneto de tungsténio ($14,5 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) que se pode formar imediatamente antes do início da deposição de BDNCD é muito superior ao CET do diamante ($4,3 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$). Por outro lado, sabe-se que a dopagem dos filmes provoca um acréscimo das tensões internas de tracção dos filmes (Cap. I.1.3).

Face a isto, para que durante o arrefecimento das amostras até à temperatura ambiente a tensão total seja cada vez mais compressiva para razões sucessivamente mais elevadas de $(\text{Ar+B})/\text{H}_2$, é necessário que a dopagem com boro e o efeito de renucleação do árgon contribuam para uma diminuição das tensões internas. A evolução dos espectros Raman da Fig. III.4.4 indica que para razões $(\text{Ar+B})/\text{H}_2$ mais elevadas ocorre uma diminuição da cristalinidade do diamante com o conseqüente aumento de fases gráficas, que contribuem para minimizar as tensões internas dos filmes de BDNCD [53].

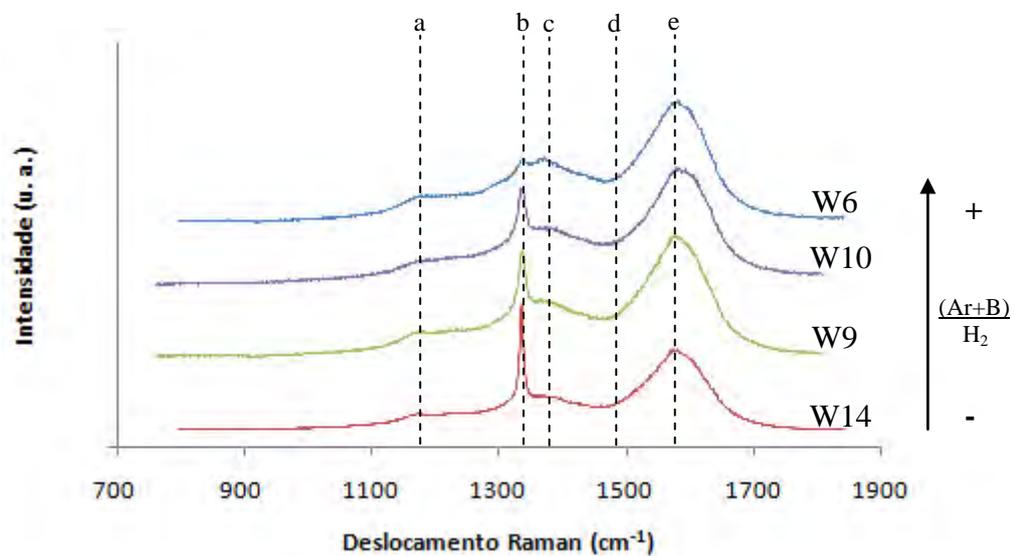


Figura III.4.4 – Espectros de Raman das amostras W6, W9, W10 e W14 com indicação dos picos característicos do NCD não dopado associados à presença de: a), d) trans-poliacetileno (1150 cm^{-1} , 1480 cm^{-1}); b) diamante (1332 cm^{-1}); c) banda D (1350 cm^{-1}); e) banda G (1580 cm^{-1}).

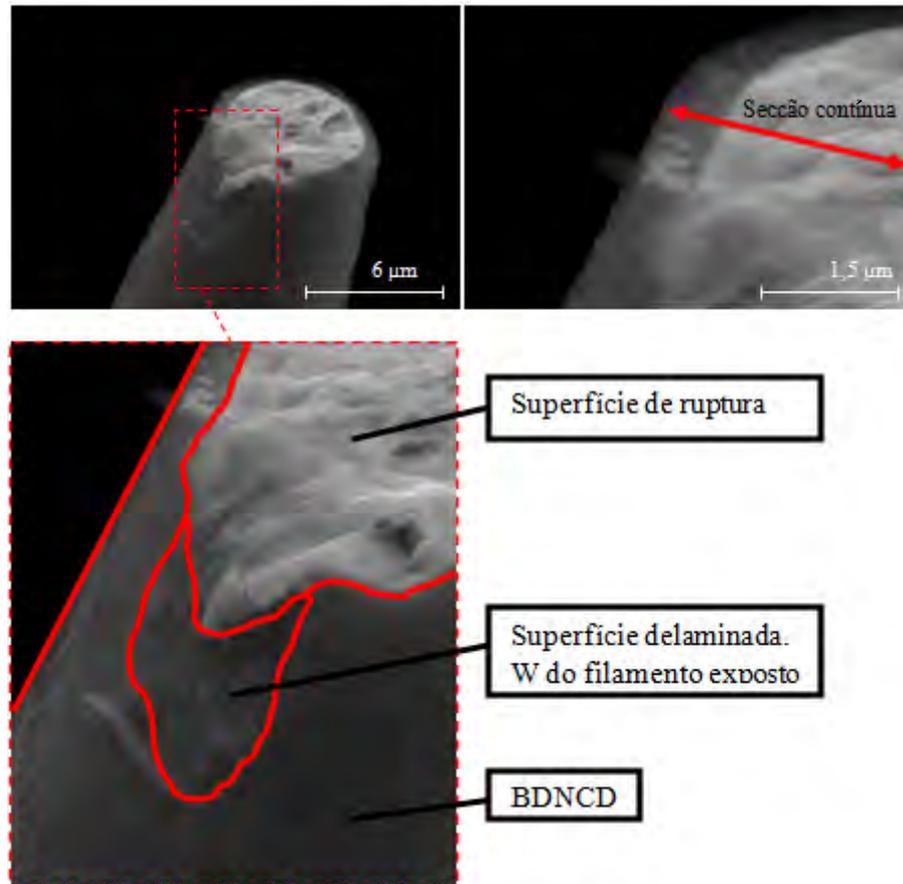


Figura III.4.7 – Amostra W5 em secção mostrando a boa adesão do filme após fractura da ponta do filamento revestido.

III.4.2 UMEs de BDMCD

A determinação das condições limite da transição entre a deposição de BDNCD e BDMCD (diamante microcristalino) foi conseguida com a amostra W11. As microfotografias SEM na Fig. III.4.8a-e, correspondentes a esta amostra, revelam a morfologia nas diversas regiões da superfície, desde a ponta (a-c) até à base do cone (d) e ao início da região cilíndrica (e). Pode observar-se a presença de cristais facetados, submicrométricos de BDMCD envolvidos por um filme mais suave de BDNCD. Esta microestrutura é substancialmente diferente das amostras com filme contínuo de BDNCD, como é o caso da amostra W14, que se apresenta na Fig. III.4.8f-j como termo de comparação.

A deposição de diamante microcristalino na amostra W11 está possivelmente associada com o facto de esta amostra conjugar a razão CH_4/H_2 mais baixa entre todas as amostras estudadas com o aumento simultâneo da pressão e da temperatura do substrato. Deste modo, favoreceu-se de uma só vez: a diminuição da taxa de renucleação através da diminuição da concentração de metano; um maior tempo de permanência das espécies gasosas no interior do reactor, que favorece o crescimento de cristais maiores e mais perfeitos, devido ao aumento da pressão total do sistema; e o aumento do coeficiente de difusão devido ao aumento da temperatura do substrato.

O espectro Raman relativo à amostra W11, Fig. III.4.9 apresenta um pico intenso de associado ao diamante, sem banda associada à presença de trans-poliacetileno e também pela reduzida intensidade dos picos associados à grafite, quando comparado com os espectros da Fig. III.4.4. Na Fig. III.4.9 está também representado o espectro de Raman da amostra W12, que apresenta uma morfologia semelhante à da amostra W11. No entanto, a amostra W12 tem a particularidade de ter sofrido um aumento inesperado da temperatura do substrato, que terá sido o factor decisivo para fomentar o crescimento de cristalites facetadas de BDMCD (Fig III.4.10). Apresenta ainda, porém, um teor acentuado de BDNCD como se pode verificar pela banda, ténue, associada ao trans-poliacetileno a 1150cm^{-1} e pela maior intensidade das bandas D e G da grafite, Fig. III.4.9.

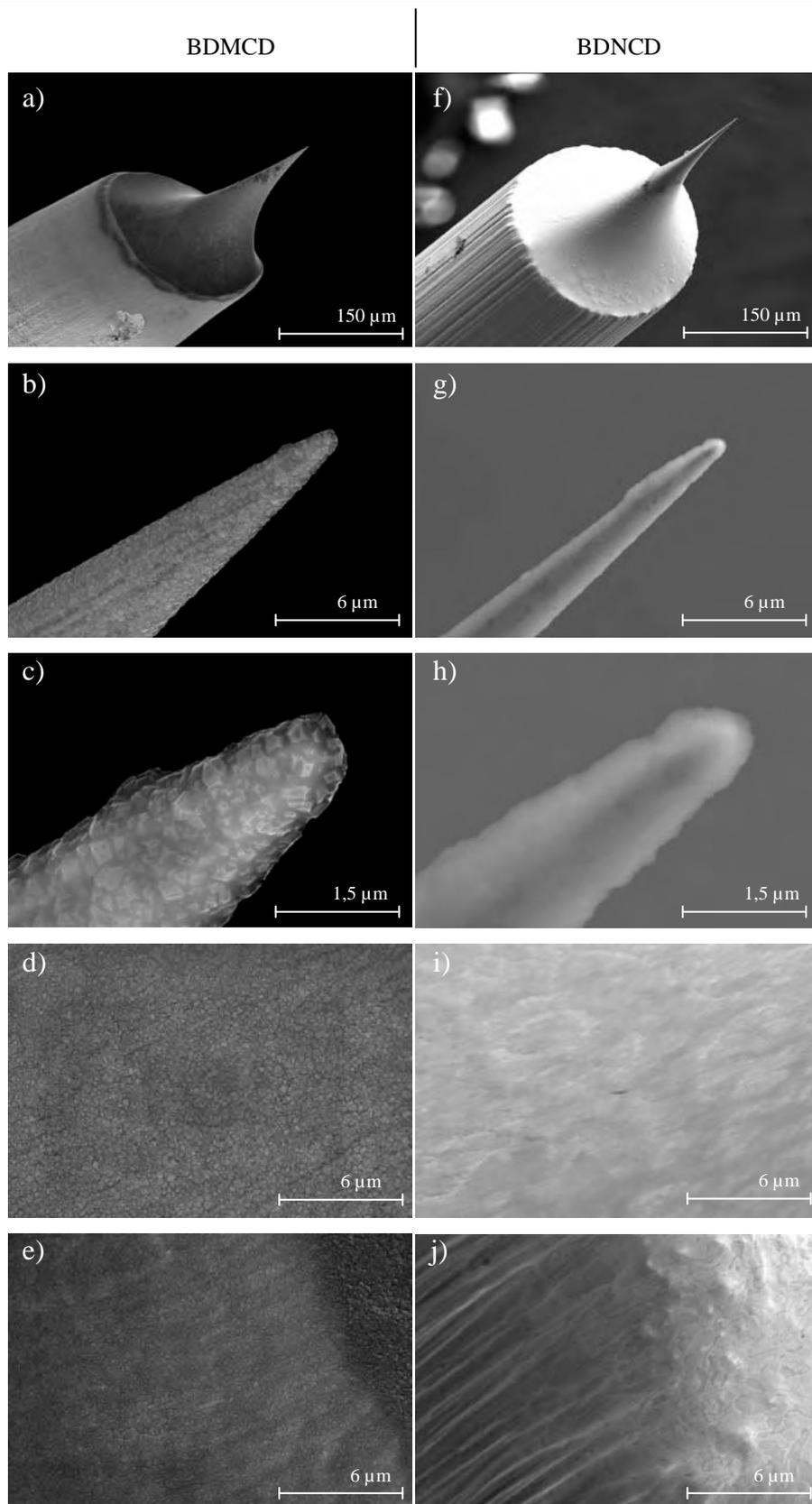


Figura III.4.8 – Filmes de BDMCD na amostra W11 (a-e) e filme de BDNCD na amostra W14 (f-i)

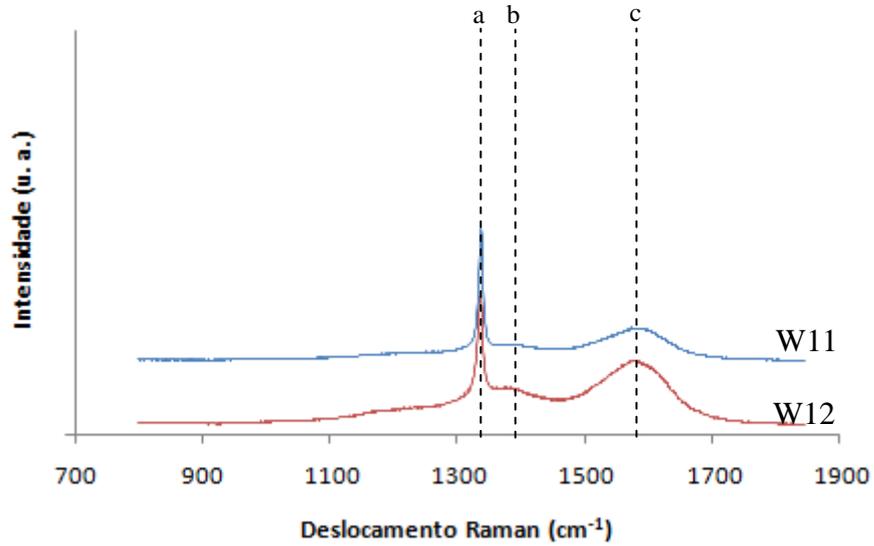


Figura III.4.9 – Espectro de Raman das amostras depositadas com BDMCD, W11 e W12 com indicação dos picos característicos do MCD não dopado associados à presença de: a) diamante (1332 cm^{-1}); b) banda D (1350 cm^{-1}); c) banda G (1580 cm^{-1}).

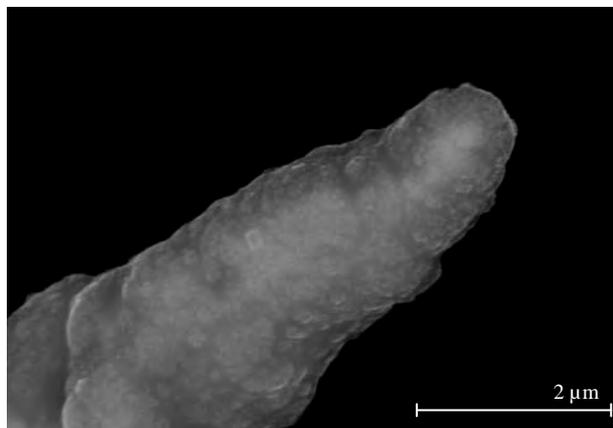


Figura III.4.10 – Micrografia da amostra W12, onde é possível distinguir no filme cristais de BDMCD.

III.4.1 Isolamento dos UMEs

Após o revestimento com BDNCD é necessário isolar as pontas para se completar a fabricação dos ultramicroelétrodos (UMEs). Inicialmente foram feitas algumas tentativas com o isolamento em duas etapas. A primeira consistiu em imergir toda a amostra em verniz das unhas comum, sem deixar secar e tentar remover a pequena porção que cobria a extremidade com um pequeno pedaço de papel embebido em acetona. Não se obteve bons resultados porque ou se danificava a ponta do UME ou porque o isolamento era deficiente e por vezes com alguns detritos. Mesmo quando se tentou a remoção do verniz apenas após este já estar bem seco, pois isso confere uma maior resistência mecânica à extremidade o resultado foi inadequado para a obtenção de um UME. Um bom exemplo da ineficiência deste processo inicial está representado na Fig. III.4.11 onde no plano de menor ampliação se pode observar aquilo que parecem ser defeitos na continuidade do isolamento, além de um pequeno detrito que aderiu ao isolamento.

Após uma série de resultados mal sucedidos, evoluiu-se para a técnica da gota sobre o parafuso invertido, descrita no Capítulo II. Neste caso, os principais problemas foram a consistência e uniformidade da gota, pois a tensão provocada pelo arrasto do UME através da gota é superior à tensão superficial que a mantém esférica, pelo que a uniformidade do isolamento saía prejudicada. Um outro inconveniente foi o de se ter efectuado o arrasto manualmente puxando um pequeno pedaço de metal que servia de suporte ao filamento o que tornava o controlo da extensão a isolar manifestamente pouco preciso.

Finalmente, após a inutilização de várias pontas revestidas construiu-se o aparelho mostrado na Fig. II.3.2, com o qual se conseguiu isolar o UME utilizado para teste com a técnica da voltametria cíclica. A versatilidade e controlo melhorado que permitiu, comparativamente ao que já fora tentado, estão bem patentes na Fig. III.4.12, onde se mostra a evolução do processo de isolamento de uma ponta revestida a BDNCD, em que o microscópio utilizado permitiu deixar exposta apenas a parte semiesférica da extremidade do UME, utilizando o micrómetro para arrastar com precisão o filamento afiado.

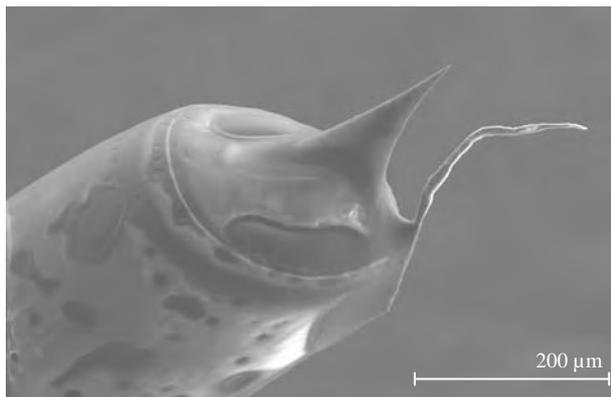


Figura III.4.11 – UME isolado com verniz das unhas, revelando a presença de muitos buracos.

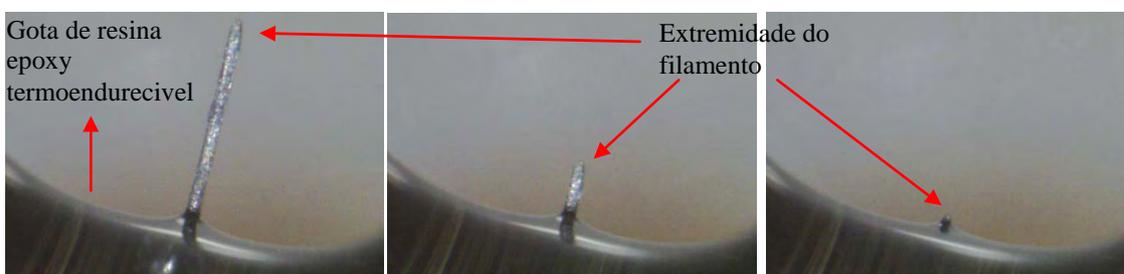


Figura III.4.12 – Progresso do processo de isolamento de um UME com resina epoxy.

III.4.2 Caracterização electroquímica

A caracterização electroquímica foi efectuada recorrendo à amostra W13 (Fig. III.4.13), cuja deposição foi efectuada em condições intermédias de temperatura de substrato, pressão e razões de gases, relativamente às restantes condições de deposição testadas nas outras amostras.

O gráfico da Fig. III.4.14a mostra a resposta do UME quando sujeito a polarizações em solução de cloreto de sódio 0,05M. Verifica-se um aumento das correntes catódicas para valores mais negativos que -1.25V e um aumento das correntes anódicas para valores mais positivos que +1V. Estas correntes são atribuídas, respectivamente, à redução da água com libertação de hidrogénio e à oxidação da água com produção de oxigénio. Quando analisado em maior detalhe na Fig. III.4.14b é ainda possível detectar a actividade catódica resultante da redução do oxigénio dissolvido em solução.

Nos varrimentos seguintes surgem picos anódicos e catódicos adicionais na região entre -0.5 e $+0.25\text{V}$, que podem possivelmente resultar da oxidação do tungsténio que constitui o substrato e redução dos seus iões, libertados para a solução durante a oxidação. Assim é possível que o revestimento de epoxy não tenha sido da melhor qualidade e que durante a voltametria cíclica a solução tenha entrado em contacto com o substrato de tungsténio através de alguma porosidade na resina de epoxy permitindo que o metal reaja electroquimicamente. Outra hipótese que se coloca é a de que a solução tenha penetrado no isolamento de epoxy e reagido com fases sp^2 residuais à superfície do diamante. No entanto, o aumento da intensidade dos picos anódicos e catódicos com o aumento do número de varrimentos parece suportar a primeira hipótese, na medida em que a continuidade da polarização favorece o aumento do número de poros e do tamanho dos poros já existentes na resina epoxy. A ilustrar estes resultados há imagens do eléctrodo polarizado, antes e depois dos ensaios de voltametria cíclica. Antes da voltametria cíclica somente a ponta do UME está activa, como mostra a bolha gasosa que aparece apenas na ponta do eléctrodo (Fig. III.4.15a). No final dos ensaios, verifica-se a libertação de inúmeras bolhas de hidrogénio (Fig. III.4.15b,c) na zona cilíndrica onde termina o revestimento de BDNCD (observe-se novamente a Fig. III.3.2a que ilustra a extensão típica do revestimento ao longo da zona cilíndrica de um filamento de tungsténio).

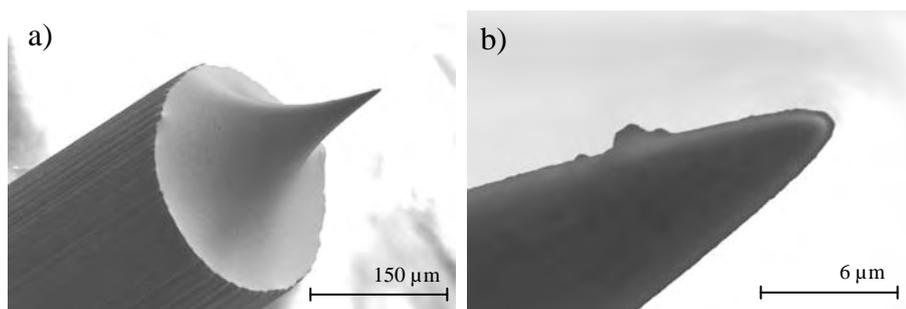


Figura III.4.13 – Amostra W13, utilizada na análise de voltametria cíclica. a) aspecto geral da ponta; b) microfotografia ampliada onde é visível e espessura reduzida do filme

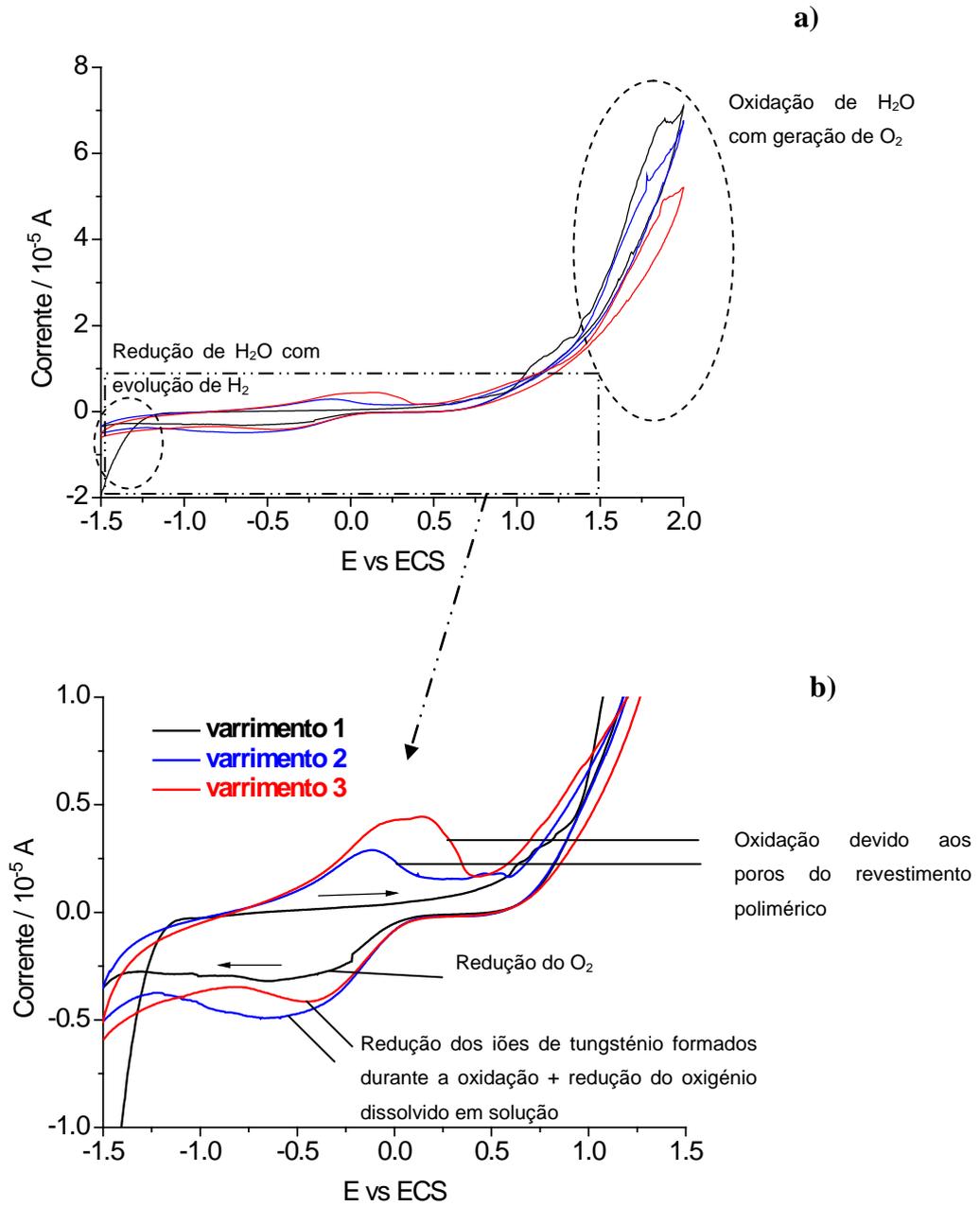


Figura III.4.14 – a) Voltamograma da amostra W13 numa solução de NaCl 0,05M. b) ampliação da região central do voltamograma evidenciando a oxidação do tungsténio

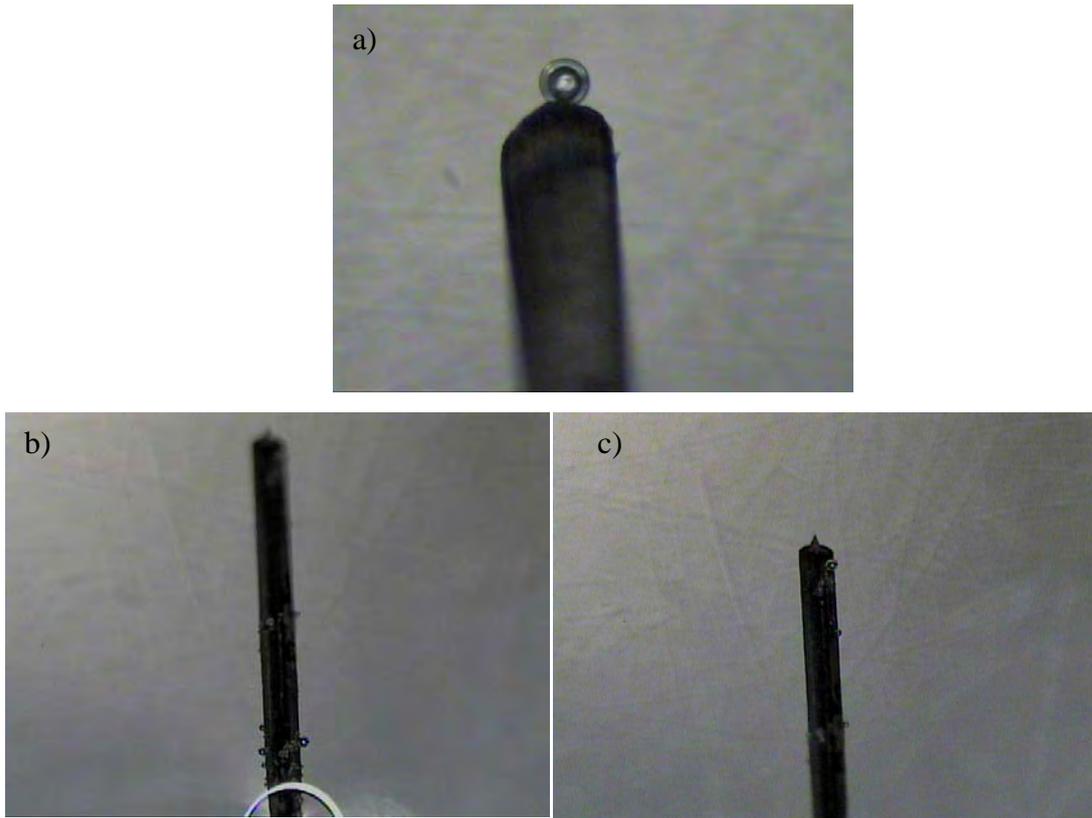


Figura III.4.15 – UME W13 durante a voltametria cíclica, a) na ausência de polarização e b) e c) libertando activamente bolhas de hidrogénio, durante a aplicação de tensão, na zona cilíndrica do UME na zona onde termina o revestimento de BDNCD.

Capítulo IV

Conclusões e Trabalho Futuro

IV.1 Conclusões

Neste trabalho produziram-se filmes de diamante nanocristalino dopado com boro (BDNCD) pelo método HFCVD sobre substratos planos de silício, de nitreto de silício e sobre filamentos afiados de tungsténio. No caso dos filamentos desenvolveu-se um sistema de afiamento que permitiu obter pontas com raio de curvatura inferior a 100nm.

Sobre os substratos planos de silício verificou-se que taxa de deposição do BDNCD assim como o tamanho de grão podem ser influenciados pela variação das razões de gases CH_4/H_2 e $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$. O aumento da primeira razão conduz a uma diminuição visível das taxas de crescimento dos filmes. Assim, a maior taxa de deposição obtida foi de $0,7 \mu\text{m/h}$ com uma temperatura de substrato de $750 \text{ }^\circ\text{C}$, razão CH_4/H_2 de 0,05 e razão de $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$ de 0,017 enquanto que a menor taxa de deposição ($0,05 \mu\text{m/h}$) foi obtida nas mesmas condições com uma razão CH_4/H_2 de 0,071.

O efeito do aumento da razão $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$ na taxa de crescimento dos filmes de BDNCD e no tamanho de grão confirmou-se com os testes efectuados com substratos de nitreto de silício. A resistividade eléctrica medida para estes filmes confirma o efeito da dopagem com boro, diminuindo com o aumento da razão $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$. Obteve-se uma resistividade de $1170 \Omega\cdot\text{cm}$ para o filme com menor razão $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$ (0,07) e uma resistividade de $423 \Omega\cdot\text{cm}$ para o filme depositado com a maior razão utilizada (0,43).

Na deposição de filmes de BDNCD sobre filamentos de tungsténio afiados, verificou-se igualmente o efeito de diminuição da taxa de crescimento com o aumento da razão $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$. A maior taxa registada foi de $0,6 \mu\text{m/h}$ para uma razão $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$ de 0,21 e a menor taxa foi obtida com uma razão de 0,43, com os restantes parâmetros mantidos constantes. Para razões de $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$ iguais ou superiores a 0,21 obtiveram-se filmes com baixa rugosidade e sem irregularidades superficiais. Nos espectros de Raman confirmou-se a redução da cristalinidade dos filmes de BDNCD com o aumento da razão $(\text{Ar}+\text{B})/\text{H}_2$ mas também se observou um aumento das tensões de compressão a que os filmes ficaram sujeitos. Apesar das tensões residuais, nenhum dos filmes apresentou delaminação espontânea.

Um filamento de tungsténio com filme de BDNCD foi isolado com resina termoendurecível, deixando apenas a ponta exposta, para se efectuar a sua caracterização

electroquímica através de uma análise de voltametria cíclica. O UME revelou uma boa estabilidade química no primeiro varrimento, apresentando também um intervalo de potencial de trabalho de $\sim 2,25\text{V}$. Nos varrimentos posteriores e devido a uma ruptura no isolamento de resina epoxy a resposta do UME ficou alterada possivelmente devido ao contacto da solução de NaCl com o substrato de tungsténio ou com eventuais fases de carbono sp^2 residuais presentes na superfície do diamante.

IV.2 Trabalho futuro

Apesar de se ter concretizado um dos principais objectivos do trabalho proposto, surgiram muitas outras questões que necessitam de novas soluções ou de aperfeiçoamento dos métodos usados. As que se listam em seguida são apenas algumas das possibilidades a utilizar no imediato e que permitirão ganhos significativos no desempenho de novos UME.

- Desenvolver e caracterizar novos tipos de revestimento de BDNCD e de BDMCD submicrométrico e utilizar substratos alternativos ao tungsténio.

- Medir efectivamente a dopagem com boro utilizando espectroscopia de massa de iões secundários (SIMS) e caracterizar os filmes de BDNCD utilizando microscopia electrónica de transmissão (TEM) para efectuar a quantificação da concentração e da distribuição do boro.

- Alterar o sistema de suporte dos filamentos afiados no interior do reactor HFCVD para aumentar o comprimento da zona de revestimento.

- Desenvolver um circuito de corte rápido de corrente para o sistema de afiamento dos filamentos de modo a diminuir o raio da ponta e o ângulo de abertura da extremidade dos filamentos e a aumentar a altura da região cónica.

- Melhorar o revestimento da resina termoendurecível de modo a evitar a sua falha prematura, actuando na extensão do revestimento na zona cilíndrica do UME, na sua espessura ao longo do filamento e na temperatura e tempo de cura de novas resinas.

- Desenvolver sistemas de isolamento mais eficientes, como utilizar uma camada exterior de NCD isolante em substituição do revestimento polimérico. Neste caso será necessário: i) envenenar a ponta revestida a BDNCD com carbono para evitar a deposição

de NCD e sua posterior remoção; ii) revestir totalmente o UME com uma camada isoladora e utilizar um equipamento do tipo FIB para expor um disco condutor na ponta do UME.

- Efectuar a caracterização electroquímica de UMEs sacrificando a razão de aspecto e o raio da ponta de modo a determinar a espessura mínima de trabalho para cada tipo de revestimento em função da aplicação.

- Aplicar UMEs a casos reais de sistemas de corrosão e biológicos, utilizando microscopia electroquímica de varrimento (SECM) de modo a determinar a sua resolução espacial, tempo de resposta, estabilidade, robustez e tempo de vida.

- Estudar processos de auto-regeneração e fornecimento controlado de inibidores de corrosão em micro-defeitos de revestimentos híbridos de ligas metálicas utilizando os melhores UMEs.

Referências Bibliográficas

- [1] K. E. Spear, “*Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*”, John Wiley, New York, 1994
- [2] J. Angus et al., *J. of Appl. Phys.* 39 (1968) 2915
- [3] R. Barros et al., *Quim. Nova* 28 (2005) 317
- [4] K. Soh et al., *Diamond & Related Materials* 17 (2008) 900
- [5] Y. Pleskov et al., *J. Electroanal. Chem.* 19 (1987) 228
- [6] J. B. Cooper et al., *Anal. Chem.* 70 (1998) 464
- [7] N. G. Ferreira et al., *Diamond & Related Materials* 14 (2005) 441
- [8] M. A. Neto et al., *Diamond & Related Materials* 17 (2008) 440
- [9] J. Asmussen, “*Diamond Films Handbook*”, Marcel Dekker, New York, 2002
- [10] D. M. Gruen et al., “*Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*”, Springer-Verlag, 2005
- [11] B. Rita et al., *Quím. Nova*, 28 (2005), 317
- [12] P. May et al., *Diamond & Related Materials* 17 (2008) 105
- [13] M. A. Neto et al., *Diamond & Related Materials* (2008) article in press
- [14] Y. F. Zhang et al., *Diamond & Related Materials* 10 (2001) 1523
- [15] L. Chow et al., *Thin Solid Films* 368 (2000) 193
- [16] M. Amaral et al., *Diamond & Related Materials* 15 (2006) 1822
- [17] R. Sinkovits et al., *Diamond & Related Materials* 5 (1996) 1344
- [18] T. Moustakas et al., *Nature* 342 (1989) 786
- [19] J. Ager et al., *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 616
- [20] J. Ristein et al., *Appl. Phys. A* 82 (2006) 377
- [21] O. Ternyak et al., *Diamond & Related Materials* 14 (2005) 272
- [22] W. F. Smith, “*Foundations of Materials Science and Engineering*”, McGraw-Hill, New York, 2005
- [23] W. D. Callister, “*Fundamentals of Materials Science and Engineering*”, John Wiley & Sons, New York, 2001
- [24] M. Nesladek et al., *Science and Technology of Advanced Materials*, 7 (2006) S41
- [25] J. Goss et al., *Phys. Stat. Sol. (B)* 245 (2008) 1679
- [26] P. May et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1039 (2008) 17

- [27] J. Chevallier et al., *Diamond & Related Materials* 10 (2001) 399
- [28] A. Bard, “*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*”, John Wiley, New York, 1980
- [29] T. Klein et al., *Phys. Rev. B* 75 (2007) 165313
- [30] Y. Pleskov et al, *Russian Journal of Electrochemistry* 38 (2002) 1275
- [31] J. Hu et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 5469
- [32] A. Kraft et al., *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007) 355
- [33] G. Swain et al., *Adv. Mater.* 6 (1994) 388.
- [34] Q. Chen et al., *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3806
- [35] Y. Pleskov et al., *Protection of Metals* 42 (2006) 103
- [36] M. Hupert et al., *Diamond & Related Materials* 12 (2003) 1940
- [37] R. G. Compton et al., *Electroanal.* 15 (2003) 1349
- [38] A. J. Saterlay et al., *Anal. Sci.* 16 (2000) 1055.
- [39] L. Codognoto et al., *Diamond & Related Materials* 11 (2002) 1670
- [40] T. A. Ivandini et al., *Anal. Chem.* 78 (2006) 6291
- [41] M. C. Granger et al., *Anal. Chim. Acta* 397 (1999) 145
- [42] N. Spataru et al., *Electroanalysis* 14 (2002) 721
- [43] M. Klein et al., *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997) 3099
- [44] R. Hobara et al., *e-J. Surf. Sci. Nanotech* 5 (2007) 94
- [45] L. L. Silva et al., “*Eléctrodos em Diamante CVD para Estudos Eletroquímicos*”, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2001
- [46] J. Cvacka et al., *Anal. Chem.* 75 (2003) 2678
- [47] K. Holt et al., *Anal. Chem.* 79 (2007) 2556
- [48] C.S. Abreu et al., *Diamond & Related Materials* 15 (2006) 739
- [49] R. Zhang et al. *Diamond & Related Materials*, 5 (1996) 1288
- [50] A. C. Ferrari et al., *Phys Rev. B* 63 (2001) 121405
- [51] J. Zhang et al., *Diamond & Related Materials* 17 (2008) 23
- [52] W. L. Wang et al, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 1846
- [53] A.F. Azevedo et al., *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5973