UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DO AMAZONAS

Estudo e Aplicação da Espectroscopia Raman na Caracterização de Filmes de Diamante

Bolsista: Priscila Tibúrcio de Carvalho, FAPEAM.

MANAUS 2014 UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DO AMAZONAS

RELATÓRIO FINAL PIB-E/0021/2013

Estudo e Aplicação da Espectroscopia Raman na Caracterização de Filmes de Diamante

> Bolsista: Priscila Tibúrcio de Carvalho, FAPEAM. Orientador: Prof. Dr. Eduardo Adriano Cotta.

> > MANAUS 2014

RESUMO

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica que contribui para o entendimento dos processos físico-químicos que ocorrem na superfície dos materiais carbonosos. Esta técnica é muito útil e não destrutiva, pois analisa os modos vibracionais da estrutura, de cada fase do carbono (sp²), carbono (sp³). Os filmes de diamantes constituem a uma classe intensamente pesquisada no Brasil e no mundo devido às imensas possibilidades de aplicações em áreas diversas. O interesse científico por filmes de diamantes é muito grande, pois tem levado a diversidades de estudos relacionados a caracterização, visando o entendimento destes processos físico-químicos que acontecem na superfície dos mesmos.

O presente trabalho tem como finalidade apresentar o estudo e a aplicação da espectroscopia Raman na caracterização de filmes diamantes. Onde descreveremos a teoria clássica do espalhamento Raman. Existem dois tipos de espalhamento: Espalhamento Elástico (Rayleigh) e Espalhamento Inelástico. Onde este espalhamento é dividido em dois: Raman Stokes que cria fônon na rede cristalina e Raman Anti – Stokes que aniquila fônon da rede cristalina. Os materiais analisados foram: diamante nano cristalino (DNC), diamante dopado com boro (DDB) e diamante nanocristalino dopado com boro (DDB). Estes filmes foram cedidos pelo grupo de Diamantes Materiais e Relacionados (DIMARE) do Laboratório Associado de Materiais e Sensores (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) (Adaptada do Grupo Dimare acessada 08/08/13).

Para cada material descrito acima conseguimos encontrar as fases do carbono, utilizando a técnica micro Raman. Observamos nos filmes de diamantes dopados com boro a incorporação do boro (C sp²) e nos filmes não dopados as fases presentes do carbono e as fases cristalinas do carbono (C sp³).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	5
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3	MÉTODOS UTILIZADOS	8
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	9
5	CONCLUSÃO	14
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	15
7	CRONOGRAMA	16

1- INTRODUÇÃO

Atualmente com a tecnologia altamente sofisticada, a Espectroscopia Raman tem sido uma das principais áreas de pesquisas na Física, Química e entre outros. A Espectroscopia Raman é uma técnica valiosa e não destrutiva que contribui no processo físico – químico que ocorre na superfície dos materiais permitindo analisar os modos vibracionais de fases cristalinas e identificando cada fase no material. O entendimento destes processos não apenas objetivam conhecer e justificar as excelentes propriedades destes materiais, como também entender como estas podem ser aplicadas na sua potencialidade máxima nos vários campos da ciência.

A técnica é útil porque cada alótropo do carbono tem uma assinatura Raman claramente identificável. O diamante, por exemplo, apresenta uma vibração de primeira ordem relacionada com o fônon de simetria T_{2g} , o qual é ativo no espectro Raman. Apresenta uma banda em 1332 cm⁻¹ e é assinatura característica do diamante (THOMSEM; REICH, *et al.*, 2000).

Neste trabalho foi proposto um estudo sobre as aplicações de Espectroscopia de Espalhamento Raman na caracterização de filmes de diamante depositados sobre substrato de titânio. Foram estudados os seguintes materiais: diamante micro e nano cristalinos dopados com boro ou não dopados sobre um substrato de titânio. O boro por sua vez é um bom condutor em temperaturas altas e comporta–se como o carbono na capacidade de formar redes moleculares através de ligações covalentes estáveis. (Adaptada <u>http://www.pt.wikipedia.org/wiki/Boro,</u> acessada em 31/07/2013). Para cada amostra analisada serão determinadas as fases presentes nos filmes de diamante, suas estruturas, suas hibridizações C sp², C sp³.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Descrição Clássica do espalhamento Raman

O efeito Raman está relacionado com o momento de dipolo induzido P na molécula ou na célula unitária de um cristal por um campo externo:

$$P = \varepsilon E \tag{1}$$

Onde **P** é o momento de dipolo por unidade de volume chamado polarização, **E** é o vetor campo elétrico da radiação incidente e ε é a polarizabilidade eletrônica medindo a disposição da molécula a ter momento de dipolo, pois descreve as mudanças na suscetibilidade elétrica produzidas por uma excitação do cristal, ou seja, a facilidade com que a nuvem pode ser distorcida. A polarizabilidade eletrônica depende da coordenada generalizada q de um determinado modo normal de vibração. Esta polarizabilidade pode ser descrita por um desenvolvimento em serie de Taylor:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \left(\frac{d\varepsilon}{dq}\right)_0 q + \cdots$$
 (2)

Supondo que a coordenada generalizada q e o campo E sejam descritos por:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu t) \qquad \qquad \mathbf{E} = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

onde ν é a frequência do modo de vibração e ν_0 a frequência da radiação incidente, assim a polarização será:

$$\boldsymbol{P} = \varepsilon_0 E_0 \cos(2\pi v_0 t) + \left(\frac{d\varepsilon}{dq}\right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi v_0 t) \cos(2\pi v t)$$
(3)

Os termos de ordem maior podem ser desprezados se considerarmos pequenas oscilações. Usando a igualdade trigonométrica:

$$2\cos(a)\cos(b) = \cos(a+b) + \cos(a-b)$$

Temos:

$$P = \varepsilon_0 E_0 \cos(2\pi v_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\varepsilon}{dq} \right)_0^0 q_0 E_0 \{ \cos 2\pi [(v_0 + v)t] + \cos 2\pi [(v_0 - v)t] \}$$
(4)

O primeiro termo contém somente a frequência da radiação incidente que corresponde ao espalhamento elástico (Espalhamento Rayleigh). No segundo termo aparecem as frequências que dão origem ao Espalhamento Raman (Espalhamento Inelástico), sendo $(\nu_0 - \nu)$ a componente do espalhamento Raman Stokes e a componente de frequência $(v_0 + v)$ correspondente ao Espalhamento Raman Anti-Stokes.

Para que os dois últimos termos tenham contribuição, ou seja, para que aconteça o Espalhamento Raman é necessário que $\left(\frac{d\varepsilon}{dq}\right)_0 \neq 0$, que a polarizabilidade eletrônica da molécula espalhadora varie com um deslocamento da coordenada generalizada q em torno da posição de equilíbrio, em outras palavras, se durante a vibração da rede a polarizabilidade eletrônica ε variar, dizemos que tal vibração é ativa no espectro Raman.

O Espalhamento Raman pode ser descrito como transições vibracionais ocorrendo via nível de energia. Na Figura 1 apresentamos um esquema de níveis de energia mostrando o estado de menor energia (estado fundamental), o primeiro estado excitado e o segundo estado excitado. Existem dois tipos de espalhamento: Espalhamento Elástico (Rayleigh) e Espalhamento Inelástico. No Espalhamento Inelástico de luz a radiação eletromagnética interage com o elétron ganhando energia levando-o até o segundo estado excitado. Os processos de Espalhamento Inelástico são classificados como: Raman Stokes e Raman Anti – Stokes.



Figura 1-Esquema de níveis de energia do Espalhamento Elástico e Espalhamento Inelástico da luz.

3- MÉTODOS UTILIZADOS

O projeto foi executado no Laboratório de Óptica de Materiais do Departamento de Física da UFAM (OPTIMA-UFAM) sob-responsabilidade do professor Eduardo Cotta (DF) e Neila de Almeida (DQ). Esta pesquisa tem a colaboração do grupo de Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE) do Laboratório Associado de Materiais e Sensores (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), onde foram produzidos os filmes de diamante a serem estudados neste projeto de iniciação científica. As amostras utilizadas neste trabalho foram cedidas pelo grupo DIMARE.

Realizamos um estudo da descrição clássica do Efeito Raman, explicando os tipos de Espalhamento Inelástico da luz: o Espalhamento Raman Stokes (criação de fônons) e Raman Anti – Stokes (aniquilação de fônons).

Executamos uma montagem de espelhos para aprimorar o acoplamento do laser de estado sólido ($\lambda = 532$ nm) à fibra óptica de 50 μ m. Alinhamos o microscópio Raman e calibramos o espectrômetro para o comprimento de onda de $\lambda = 532$ nm. Trata-se de um espectrômetro Jobin Yvon modelo iHR550 com três grades de difração (300,600,1800) linhas/mm com blazing em 800nm.

As medidas feitas no espectrômetro foram as seguintes: diamante nanocristalino (DNC), diamante nanocristalino dopado com boro (DNDB), diamante microcristalino dopado com boro (DDB).

Determinamos as fases presentes de cada espectro Raman e suas estruturas, analisando as razões C:sp² C: sp³.

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Espectroscopia de Espalhamento Raman é uma técnica direta, rápida e não destrutiva para medir e identificar as propriedades dos materiais. Ela nos fornece o espectro vibracional da amostra através do Espalhamento Inelástico da luz. As vibrações moleculares podem gerar informações estruturais, de orientação e químicas, as quais podem definir o ambiente molecular de interesse com alto grau de especificidade. Os espectros são mais sensíveis ao comprimento, força e arranjo das ligações num material, do que a sua composição química. O espectro Raman de um cristal responde mais a detalhes de defeitos e desordem do que a traços de impurezas e imperfeições químicas relacionadas (BRUNGLE, 1992).

Após o estudo teórico da Espectroscopia de Espalhamento Raman, foi feito um treinamento no equipamento. Na Figura 2 apresentamos o microscópio 2(a), o espectrômetro 2(b) Jobin Yvon modelo iHR550 e uma montagem de espelhos 2(c) para aprimorar o acoplamento do laser à fibra óptica de 50 μ m. Depois disso, calibramos o espectrômetro com o diamante natural, pois apresenta uma vibração de primeira ordem possuindo uma banda em 1332 cm⁻¹ característica única do diamante natural. Utilizamos o laser de Estado Sólido com comprimento de onda de $\lambda = 532$ nm.



Figura 2 - (a) Espectrômetro Jobin Yvon modelo iHR550; (b) Microscópio Jobin Yvon modelo iHR550; (c) Montagem do aparato experimental.

Os espectros Raman medidos de filmes de diamantes foram: DNC, DNDB com graus de dopagens de boro: (2000 ppm, 5000 ppm, 10.000 ppm, 20.000 ppm e 30.000 ppm) e DDB (5000 ppm e 8000 ppm). Na Figura 3, apresentamos o espectro do filme de diamante nanocristalino (DNC), que são da escala nanométrica (10^{-9}). Através do espectro podemos observar dois picos visíveis, o pico deslocado em 1334,0 cm⁻¹ que na literatura é referência do diamante que apresenta uma banda em 1332 cm⁻¹ e está relacionada a ligação do carbono sp³. Outro pico bem evidente é em 1554,0 cm⁻¹ que é conhecido como banda G, e chamado como banda grafítica (THOMSEM; REICH, *et al.*, 2000). O parâmetro para realizar a medida foi, uma potência de P = 40 mW (mili – watt), seu tempo foi de t = 100 segundos e a média = 5 vezes.





Agora apresentaremos os espectros de diamantes nanocristalinos dopados com boro (DNDB). Estes filmes foram dopados com vários graus de dopagens de boro de 2.000 ppm, 5.000 ppm, 10.000 ppm, 20.000 ppm e 30.000 ppm. O laser utilizado foi o Laser estado Sólido (532 nm) com potência de 30 mW, o tempo de integração foi de 300 s e o número de acúmulos foi 5 x (vezes).





Figura 4.(a)- Espectro do diamante nanocristalino dopado com boro (DNDB), dopagem de 5.000 ppm.(b)DNDB dopagem de 8.000 ppm. (c) DNDB dopagem de 10.000 ppm. (d) DNDB dopagem de 20.000 ppm. (e) DNDB dopagem de 30.000 ppm.

Os picos 500,8 cm⁻¹ (figura 4(a)), 500,0 cm⁻¹ (figura 4(b)), 486,2 cm⁻¹ (figura 4(c)), 468,7 cm⁻¹ (figura 4(d)) e 462,0 cm⁻¹ (figura 4(e)) se originam a partir de um pico de modo de vibração de pares de boro (GOSS; BRIDDON *et al.*, 2006) o que causa distorção na cristalina do diamante e podemos observar nestes gráficos que aumentam com a dopagem de boro. Os picos em 1135.6 cm⁻¹ e 1469.0 cm⁻¹ (figura 4(a)), 1140.9 cm⁻¹ e 1481.4 cm⁻¹ (figura 4(b)), 1158.6 cm⁻¹ e 1479.3 cm⁻¹ (figura 4(c)), 1170.3 cm⁻¹ e 1483.0 cm⁻¹ (figura 4(d)), e 1199,3 cm⁻¹ e 1476.6 cm⁻¹ (figura 4(e)), são normalmente característicos do diamante nanocristalino. A literatura atribui estes picos a carbono (sp²) nos contornos do grão do diamante (FERRARI; ROBERTSON *et al.*, 2001), é fracamente presente no momento do filme não dopado, mas aumenta com a concentração de boro, sugerindo que o boro promovendo a incorporação de espécies de carbono (sp²) provavelmente nos limites dos grãos. Os picos em 1205.7 cm⁻¹(figura 4(a)), 1216.1 cm⁻¹ (figura 4(b)), 1217.2 cm⁻¹ (figura 4(c)), 1282.1 cm⁻¹ (figura 4(d)), corresponde a dois máximos na densidade de estado de fônons. Pode ser ligada a um relaxamento do vetor de onda (regra de

seleção) e pode muito bem estar relacionado com a incorporação do boro real na rede cristalina (BERNARD; DENEUVILLE *et al.*, 2004).

Os picos referentes a carbono (sp³) que surgem em 1323.0 cm⁻¹ (figura 4(a)), 1312.3 cm⁻¹ (figura 4(b)), 1303.4 cm⁻¹ (figura 4(c)), 1301.0 cm⁻¹ (figura 4(d)), e 1287.9 cm⁻¹ (figura 4(e)), estão deslocados estando em conformidade com o observado nos trabalhos de (WANG; POLO *et al., 1996*; AZEVEDO; BARROS *et al.,* 2006), sendo este deslocamento atribuído a uma tensão elástica interna. As bandas D que surgem devido à desordem do cristal e aparecem nas regiões 1352.9 cm⁻¹ (figura 4(a)), 1368.4 cm⁻¹ (figura 4(b)) e 1363.4 cm⁻¹ (figura 4(c)). Os picos 1541.4 cm⁻¹ (figura 4(a)), 1546.0 cm⁻¹ (figura 4(b)), 1535.2 cm⁻¹ (figura 4(c)), 1528.0 cm⁻¹ (figura 4(d)) e 1520.0 cm⁻¹ (figura 4(e)) correspondem à Banda G. Cada gráfico foram analisado e ajustado por meio de um programa chamado Peak Fit e utilizamos a função Lorentziana, a partir disto foram encontrados picos visíveis e não visíveis em cada gráfico.

Agora apresentaremos os espectros de filmes de diamantes dopado com boro (DDB). Foram feitas duas medidas com graus de dopagens de boro de (5.000 ppm) e (8.000 ppm). Estes filmes são diamantes microcristalino dopado com boro e na Figura 6.a e 6.b vamos observar o que contém em cada gráfico e estes também foram analisados e ajustados pelo Peak fit. Os parâmetros do espectrômetro que utilizamos para melhoria destes espectros foi uma potência de P = 60 mW, o tempo foi de t = 300s e a média foi de 5 vezes.



Figura 5-(a) Espectro do filme diamante microcristalino dopado com boro (DDB), dopagem de 5.000 ppm. (b) DDB dopagem de 8.000 ppm.

Os picos 489.6 cm⁻¹ na figura 5(a) e 5(b), se originam a partir de modo de vibração de pares de boro (GOSS; BRIDDON *et al.*, 2006) o que causa distorção na estrutura de diamante. Os picos em 1167.1 cm⁻¹(figura 5(a)) e 1173.1 cm⁻¹ (figura 5(b)) são normalmente característicos

do diamante nanocristalino. A literatura atribui estes picos a carbono (sp^2) nos contornos do grão do diamante (FERRARI; ROBERTSON *et al.*, 2001), é fracamente presente no filme não dopado, mas aumenta com a concentração de boro, sugerindo que o boro promove a incorporação de espécies de carbono (sp^2) nos limites dos grãos.

O pico em 1222.9 cm⁻¹ (figura 5(a)) e 1220.0 cm⁻¹ (figura 5(b)) corresponde a dois máximos na densidade de estado de fônons. Pode ser entendido como um relaxamento do vetor de onda (regra de seleção) e pode muito bem estar relacionado com a incorporação do boro real na rede cristalina (BERNARD; DENEUVILLE *et al.*, 2004). Os picos de diamante C (sp³) 1315.0 cm⁻¹ (figura 5(a)) e 1299.7 (figura 5(b)) está deslocado para baixo, estando em conformidade com o observado nos trabalhos de (WANG; POLO *et al.*, 1996; AZEVEDO; BARROS *et al.*, 2006), sendo este deslocamento atribuído a uma tensão elástica interna. Os picos 1536.9 cm⁻¹ (figura 5(a)) e 1530.3 cm⁻¹ (figura 5(b)) é a Banda G que corresponde a grafite.

5- CONCLUSÃO

Neste trabalho foi feito um estudo da teoria clássica de espalhamento Raman onde temos o Espalhamento Elástico (Rayleigh) e Espalhamento Inelástico. No primeiro caso o Espalhamento Elástico (Rayleigh) surge de transições que começam e terminam no mesmo nível de energia. No segundo caso o Espalhamento Raman Stokes é um processo que cria fônons na rede cristalina. Já o espalhamento Anti – Sokes é devido à aniquilação de fônons da rede cristalina.

Para realizarmos as medidas dos filmes de diamantes sobre substrato de titânio, fizemos uma montagem de espelhos para acoplar a fibra óptica de 50 μ m. Depois calibramos o espectrômetro com o diamante carbono (sp³), pois ele apresenta um pico intenso em 1332 cm⁻¹ sendo assinatura Raman. O diamante apresenta uma vibração de primeira ordem relacionada com modo de simetria T_{2g}, o qual é ativo no espectro Raman. Então utilizamos vários parâmetros para melhoria de cada filme de diamante para obter menos ruído possível, mudando o tempo de integração e média do espectrômetro.

Os espectros realizados pela espectroscopia Raman estão todos de acordo com a literatura. Observamos que nos filmes (DNC), aparecem dois picos visíveis, o do diamante dado por carbono sp³ e banda G (grafite). Nos filmes (DDB) conseguimos observar suas estruturas quando dopadas com boro, sua incorporação do boro dado por carbono (sp²), a estrutura cristalina de carbono (sp³) e a banda G. Nos filmes (DNDB) também conseguimos observar todas as fases do carbono. Com esta técnica micro - Raman mais uma vez conseguimos encontrar todas as fases do carbono em cada filme de diamante.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

♦ THOMSEM, C.; REICH, S. Physical Review Letters 85 (2000) 5214.

http://www.pt.wikipedia.org/wiki/Boro (acessada em 31/07/2013).

FARIA, D. L.; SANTOS, L. G.; GONÇALVES, N. S. Uma demonstração sobre o Espalhamento Inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. Química Nova, 20(3), 1997.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopia de Infravermelho, Raman e complementaridades. Revista Brasileira de Ensino de Física. São Paulo. v.34, n.4, 2012.

SRUNGLE, R.C.; EVANS J.R.; WILSON S. Encyclopedia of the materials.

✤ KNIGHT, D.S. E WHITE, W.B. Characterization of diamond film by Raman spectroscopy. Journal of Materials Reserch, v. 4, n. 2, p. 385-393, Mar-Apr. 1989.

♦ GOSS J.P.; BRIDDON P.R., Phys. Rev.B 73 (2006) 085204.

✤ FERRARI A.C. e ROBERT J., "Origin of the 1150-cm-1 Raman mode in nanocrystalline diamond", Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, Vol. 63, pp. 121405-08, 2001.

BERNARD M.; DENEUVILLE A.; MURET P.; Diamond Relat. Mater. 13 (2004)
282.

↔ WANG, W. L.; POLO, M. C; SANCHEZ G.; CIFRE, J. Appl. Phys. 80 (1996) 1846.

✤ AZEVEDO A.F.; DE BARROS R.C.M.; SERRANO S.H.P; FERREIRA N.G. Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 5973.

WERNER, M.; DORSCH, O.; BAERWIND, H.U.; OBERMEIER, E.; HAASE, L.;
 SEIFERT, W.; RINGHANDT, A.; JOHNSTON, C.; ROMANI, S.; BISHOP, H.;
 CHALKER, P.R. Charge transport in heavily B-doped polycrystalline diamond films;
 Applied Physics Letters, v. 64, p. 595-597, Jan. 1994.

BERNARD, M.; BARON, C.; DENEUVILLE, A. About the oringin of the low wave number structures of the Raman spectra of heavily boron doped diamond films. Diamond and Related Materials, v. 13, p. 896-899, 2004.

✤ MAY P. W.; LUDLOW W. J.; HANNAWAY M.; HEARD P. J.; SMITH J.A.; ROSSER K. N. Raman and conductivity studies of boron – doped microcrystalline, facetted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. School of Chemistry, University of Bristol, Bristol BS8 ITS, UK. (Available on line 13 de November 2007.

7-CRONOGRAMA

N°	Descrição	A go 2013	Set	Out	Nov	Dez	Jan 2014	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul
1	Pesquisa bibliográfica contínua	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
2	Estudo teórico da técnica de espectroscópica de espalhamento Raman	x	x	x	x								
3	Treinamento no espectrômetro Raman					x	x						
4	Obtenção dos espectros Raman dos filmes de diamante						x	x					
5	Estudo dos espectros Ramam dos filmes de diamante							x	x	x	x	x	
6	- Elaboração do Resumo e Relatório Final (atividade obrigatória)												x