



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



Estudo de Filmes de Diamante Dopados com Boro com Variação de Argônio

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)**

Belchior Elton Lima da Silva (UNIFESP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: belchior.elton@unifesp.br

Dr. Mauricio Ribeiro Baldan (LAS/INPE, Orientador)
E-mail: baldan@las.inpe.br

Julho de 2015

RESUMO

Propriedades como a elevada dureza mecânica e estabilidade química tornam o diamante um material de grande interesse na indústria e na pesquisa. No entanto, sua baixa disponibilidade faz com que seu custo seja consideravelmente elevado, o que inviabiliza seu uso em determinadas aplicações industriais. Uma solução para esse problema é a produção de filmes de diamante de maneira sintética, pois esse processo diminui o custo do material final e possibilita a engenharia de suas propriedades. Este trabalho, iniciado em agosto de 2014, tem como objetivo a produção de filmes de diamante sob atmosferas com diferentes concentrações de gás Argônio, de modo que se possa compreender o efeito desse elemento nas propriedades finais do material. Após a síntese da primeira série de filmes, será produzido um segundo conjunto de amostras sob as mesmas condições, tendo como diferencial uma dopagem estrutural a partir de uma solução de Boro. Espera-se que a dopagem tenha uma influência considerável nas propriedades eletroquímicas das amostras, sendo que as mesmas serão caracterizadas por meio da Espectroscopia RAMAN, da Microscopia Eletrônica de Varredura e da Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raio-X. O trabalho se iniciou com um estudo do ambiente no interior do reator de crescimento, buscando-se determinar condições que tornassem possível a obtenção de filmes espessos e homogêneos. Os filmes foram obtidos pela técnica HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition), utilizando um substrato de Titânio com área de 1 cm² e uma atmosfera gasosa formada por 1% de CH₄ e 99% de H₂. Foram realizados testes variando-se a temperatura na superfície do substrato (650 – 750 °C), distância entre o filamento de aquecimento e a amostra (3 – 5 mm), tipo de preparação e limpeza das amostras (Deposição por ranhuras ou por atração eletrostática) e distância entre a alimentação dos gases e o substrato de titânio (2 – 4 cm). As amostras mais homogêneas foram produzidas em uma temperatura de 715 °C, mantendo-se uma distância entre os filamentos e os substratos de 5mm. O tipo de preparo da amostra não teve influência considerável nas propriedades finais do filme, tendo em vista que não houve uma variação relevante na sua morfologia. Desse modo, na segunda etapa do projeto, produziram-se amostras nas condições ótimas, variando-se a concentração de Argônio na mistura gasosa. Tais amostras foram analisadas a partir da Espectroscopia RAMAN. Para continuidade do projeto, espera-se caracterizar a quantidade de portadores dos filmes e estudar sua variação morfológica e estrutural, estudando-se também o efeito da dopagem de boro nas propriedades do filme.

Sumário

Capítulo I: Introdução.....	4
1.1 Revisão Bibliográfica	4
1.2 Técnicas de Caracterização	5
1.3 Objetivos.....	8
Capítulo 2: Procedimento Experimental	8
2.1 Corte e Jateamento das Amostras	8
2.2 Limpeza e Processo de Seeding das Amostras	8
2.3 Crescimento dos Filmes	9
Capítulo 3: Resultados e Discussões	10
3.1 Espectroscopia RAMAN	11
Capítulo 4: Conclusões e Trabalhos Futuros	13
4.1 Conclusões.....	13
4.2 Próximas Etapas	13

Capítulo I: Introdução

1.1 Revisão Bibliográfica

Devido às propriedades como a elevada dureza, baixo coeficiente de fricção e elevada condutividade térmica, o diamante é uma das formas sólidas cristalinas mais interessantes que são encontradas na natureza. Todavia, o valor econômico desse material em sua forma natural inviabiliza sua aplicação em diversos casos. Uma solução para esse problema é a produção de diamante de maneira sintética, processo que, além de diminuir os custos finais do produto, permite a engenharia de suas propriedades de acordo com a aplicação futura. Desse modo, a obtenção de filmes de diamante por meios sintéticos se torna consideravelmente interessante, já que esse material pode ser aplicado em áreas como a engenharia (revestimentos abrasivos), eletroquímica (detecção de poluentes), biomedicina (implantes), dentre outras. O processo de crescimento dos filmes ocorre através de fortes ligações químicas carbono-carbono (Hibridização do tipo sp^3) que são precursoras do diamante. Todavia, devido à condição metaestável onde são obtidos os filmes, observa-se a presença de ligações mais fracas que acabam gerando a grafite (Hibridização sp^2), que pode ser considerada uma impureza do material.

Dentre os processos utilizados para produção artificial de diamante estão a deposição química a vapor (CVD) e o crescimento a alta temperatura/alta pressão (HPHT), que se assemelha mais ao processo natural de formação desse material. Neste trabalho, a técnica utilizada para a produção dos filmes de diamante foi a deposição química a vapor em um reator de filamento quente. Nesse processo os gases precursores são ativados por meio de um filamento metálico refratário em alta temperatura. Além de ser uma técnica de simples operação, ela permite a obtenção de filmes com elevada qualidade e boa reprodutibilidade, além de propiciar uma taxa de crescimento razoável. Outra vantagem apresentada pela técnica CVD é que sua universalidade, tendo em vista que ela possibilita o recobrimento de materiais com diferentes geometrias, de maneira relativamente simples e de baixo custo.

É amplamente aceito que o principal radical precursor do crescimento dos filmes é o CH_3 , sendo de extrema importância a presença do hidrogênio atômico próximo à superfície da amostra, pois ele abstrai o hidrogênio presente nas terminações do substrato, permitindo a incorporação do radical metila por meio do sítio ativo criados nesses locais. Todavia, a ocorrência desses radicais só ocorre a partir da ativação dos gases. Essa ativação é causada por um filamento que se encontra em elevada temperatura, gerando um desequilíbrio termodinâmico no interior do reator. Desse modo, as condições de crescimento estão asseguradas. Todavia, a produção de diamante só tem início a partir de uma camada intermediária de carvão ou a partir de grãos de diamante depositados nas ranhuras do substrato. A atmosfera do reator é composta ainda pelo gás Argônio (Ar). Esse gás modifica o ambiente de crescimento, apesar de não participar diretamente nas reações que ocorrem. Sua participação permite um controle do tamanho do grão e na qualidade dos filmes depositados, pois ele aumenta a quantidade de defeitos, de ligações do tipo sp^2 e de transpoliacetileno. Tal fato ocorre

pois o gás Ar aumenta a desordem na estrutura do diamante e dificulta a difusão e decomposição dos gases precursores. ^[1,2,34,5,6]

1.2 Técnicas de Caracterização

As técnicas de caracterização são utilizadas para um estudo das propriedades dos materiais. Nesse caso, os filmes obtidos foram caracterizados a partir da espectroscopia RAMAN com o intuito de compreender sua estrutura. Serão realizados ainda estudos utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X e de difração de Raios X.

Espectroscopia RAMAN: A espectroscopia RAMAN é uma técnica que utiliza uma fonte de luz monocromática. Quando esse feixe atinge a superfície da amostra, é espalhado por ele, gerando uma luz com a mesma energia ou energia diferente da incidente. Quando a luz espalhada tem a mesma energia, denomina-se espalhamento elástico, não sendo de interesse. No segundo caso, quando o espalhamento é inelástico, é possível que se obtenha diversas informações importantes sobre o material a partir da diferença de energia entre o feixe incidente e espalhado. Desse modo, um feixe de radiação laser incide sobre a amostra e é espalhado em todas as direções, sendo que parte da radiação é espalhado com uma frequência diferente da incidente. Tal fenômeno foi observado pelo indiano Chandrasekhara Venkata Raman, em 1928, dando início ao nome atual. Em relação ao aparato instrumental, geralmente utiliza-se um microscópio óptico convencional para focalização da amostra, de modo que a lente objetiva focaliza o feixe incidente e capta os feixes espalhados. A técnica de espectroscopia RAMAN é utilizada para caracterização de áreas circulares com até $1\ \mu\text{m}$ de diâmetro. A Figura 1 ilustra o mecanismo básico de funcionamento da técnica.

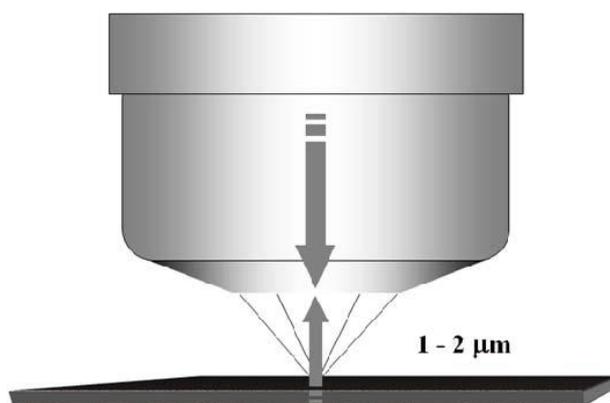


Figura 1: Feixe monocromático de luz incidente e espalhado em uma amostra ^[11]

Desse modo, o estudo estrutural do material ocorre a partir da diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada. A diferença entre esses valores corresponde à energia de vibração dos átomos da amostra, possibilitando assim a determinação da energia entre eles. A técnica RAMAN possibilita ainda a diferenciação de polimorfos (como grafite e diamante). Geralmente a vibração molecular ocorre de diferentes

formas, deste modo, a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número considerável de componentes espectrais, que necessitam de separação e medição. Assim, cada espectro gerado é característico e único de um dado material, sendo que, picos e larguras de picos diferentes indicam estruturas distintas. Dentre as vantagens da espectroscopia RAMAN está o fato da amostra não necessitar de um tratamento prévio, ser uma caracterização rápida e não destrutiva.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): O Microscópio Eletrônico de Varredura é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de diversas amostras. Nele um feixe fino de elétrons de alta energia emitidos por um filamento de tungstênio, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobina, incide na superfície da amostra, onde, ao ocorrer uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector, que converte este sinal em imagem de elétrons retroespalhados, ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de elétrons secundários.

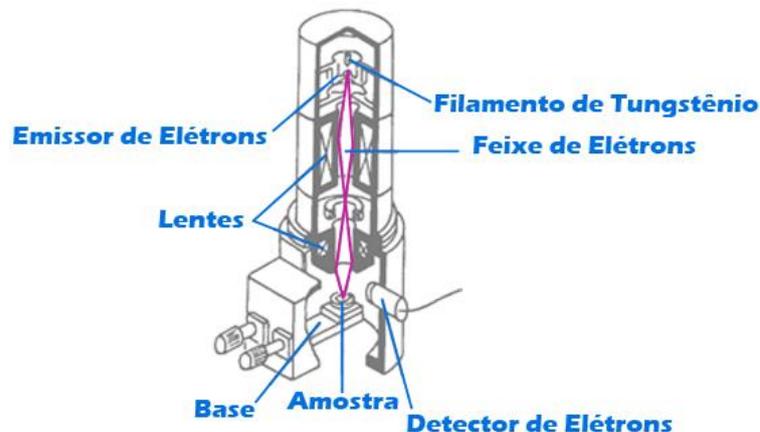


Figura 2: Componentes de um microscópio eletrônico de varredura ^[8]

A interação desse feixe com o material também gera a emissão de raios X, que fornece a composição química elemental de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação dos elementos presentes. Deste modo, o MEV é capaz de produzir vários sinais (elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X), porém a imagem produzida pelos elétrons secundários tem a melhor resolução da superfície da amostra, resultando em uma figura que possui um nível de contraste que auxilia a visualização da microestrutura. As imagens produzidas por elétron retroespalhados são úteis para a distinção das diferentes composições da amostra analisada. O MEV pode ser operado em uma escala ampla de aumentos, desde 1000 vezes até 300.000 vezes, dependendo do tipo de equipamento. O equipamento possui um sistema de vácuo para que o feixe de elétrons não interaja com a atmosfera ao redor da amostra. Suas imagens tem uma aparência tridimensional e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra, que faz com que ele seja um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. A preparação das amostras é bastante simples, embora amostras não condutoras devam ser

recobertas com carbono ou metalizadas. O MEV distingue-se basicamente de um Microscópio Ótico e um Microscópio de Transmissão (MET) pela maneira como é obtida a imagem. O microscópio ótico e o MET fornecem imagens diretas, ou seja, raios atravessam a amostra, passam por lentes, e formam uma imagem real em uma tela ou virtual em uma ocular. Enquanto isso, o MEV origina imagens indiretas, não existe um caminho ótico entre a amostra e a imagem. A imagem do MEV é formada a partir do mapeamento das interações que ocorrem entre elétrons e a superfície da amostra. [8,9]

Difratometria de Raios X (DRX): Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo. O fóton de raios X, após a colisão com o elétron, muda sua trajetória, mantendo a mesma fase e energia do fóton incidente. Pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida. Assim, cada elétron atua como centro de emissão de raios X. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos. Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, demonstrada na equação 1.

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad \text{(Lei de Bragg)}$$

Onde n é um número inteiro, d_{hkl} é o espaçamento interplanar dos planos difratantes com índices de Miller (hkl), θ é o ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda do feixe, conforme definido na Figura 3.

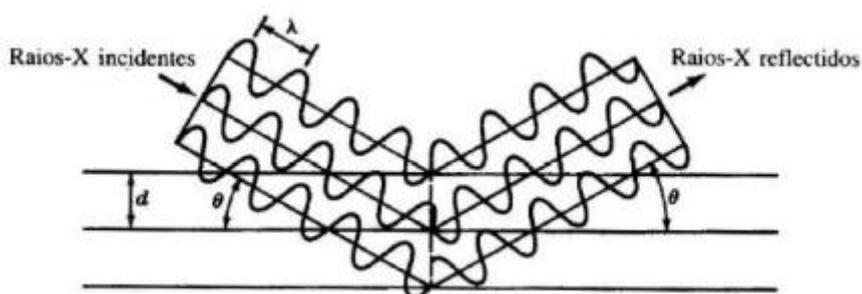


Figura 3: Exemplificação da difração de raios X com base na lei de Bragg

A difração de raios X permitiu a identificação inequívoca de milhares de fases cristalinas, além de possibilitar o estudo de fases amorfas. A técnica apresenta excelente precisão, com ela é possível detectar variações da ordem de milésimos de Angstroms nos parâmetros de rede. Todavia, o processo apresenta limite de detecção limitado, fases presentes em uma mistura em uma concentração de 1% em volume já são dificilmente

detectadas. Abordando sua prática, a técnica consiste na colocação da amostra no difratômetro de raio-X e análise dos dados obtidos, comparando os espectros gerados pelo aparelho com cartas cristalográficas padrões adquiridas através de softwares específicos. Essas cartas cristalográficas contêm a posição (ângulo de difração ou espaçamento interplanar) e a intensidade relativas dos picos de difração, além de outras informações sobre a fase. ^[10,12]

1.3 Objetivos

Esse trabalho tem como objetivo estudar o papel da concentração de Argônio e de boro nas características morfológicas e estruturais de filmes de diamante obtidos por meio do processo CVD. Os filmes foram produzidos em um reator ativado por filamento quente, variando-se a concentração da atmosfera gasosa no interior do mesmo. O primeiro conjunto de amostras foi caracterizado a partir da Espectroscopia RAMAN. Estudos em MEV, XPS e DRX estão sendo desenvolvidos. Em seguida, será produzido um segundo lote de amostras dopadas, investigando-se o efeito do boro nas propriedades do filme.

Capítulo 2: Procedimento Experimental

As etapas iniciais do projeto consistiram em uma revisão bibliográfica abordando o crescimento de filmes de diamante pelo processo CVD e as técnicas de caracterização que serão utilizadas no decorrer da pesquisa. Essa etapa possibilitou um entendimento do funcionamento e dos princípios do processo. Após a compreensão dos princípios teóricos, definiram-se os parâmetros ideais para o crescimento dos filmes de diamante. Essas etapas foram descritas no relatório parcial do projeto, não estando no escopo desse trabalho. Na segunda etapa da pesquisa, realizou-se o crescimento de filmes de diamante tendo o Titânio (Ti) como substrato. Todavia, antes do processo de crescimento, as amostras foram preparadas seguindo a seguinte metodologia.

2.1 Corte e Jateamento das Amostras

Inicialmente as amostras se encontram na forma de chapas de Titânio. Tais chapas foram jateadas com esferas de vidro com o intuito de aumentar a rugosidade superficial da amostra, aumentando a aderência dos filmes no substrato. Em seguida, cortaram-se as chapas em amostras quadradas de 1 cm de lado com o auxílio de uma guilhotina. Desse modo, o material já se encontra nas dimensões necessárias para que ocorra um crescimento homogêneo no interior do reator, podendo-se iniciar o processo de limpeza do substrato.

2.2 Limpeza e Processo de Seeding das Amostras

Após o corte das chapas de Ti, realizou-se uma limpeza nas amostras, buscando-se retirar da superfície os óxidos e lipídios inerentes que podem existir na mesma. Após essa etapa, realizou-se a deposição de pó de diamante com 0,25 μm de diâmetro sobre

as mesmas, esse depósito tem a função de acelerar a nucleação do filme durante seu crescimento. O processo de limpeza e de preparação das lâminas seguiu as seguintes etapas:

1. As amostras foram colocadas em um béquer com água deionizada e foram submetidas a um banho de ultrassom por 15 minutos. Em seguida, trocou-se a água deionizada do recipiente e o processo foi repetido por mais 15 minutos, secando-se as amostras com nitrogênio ao final desse período.
2. Submergiu-se as lâminas de titânio em uma solução de cloreto de poli(dialildimetilamônio) – (PDDA) – por aproximadamente 30 minutos, lavando-as em seguida com água deionizada e secando-as com nitrogênio novamente.
3. Por fim, as amostras foram colocadas em uma placa de Petri contendo uma solução de pó de diamante + KCl 1,0 mol por 10 minutos, realizando sua lavagem e secagem final conforme exposto no item 2.
4. Ao final do processo de preparo das amostras, as mesmas foram armazenadas em um porta amostra adequado, de modo que sua superfície permanecesse livre de impurezas até o crescimento dos filmes.

Após essas etapas, o substrato se encontra pronto para ser utilizado no reator de crescimento.

2.3 Crescimento dos Filmes

Após a realização dos testes e definição dos parâmetros ideais que foram descritos no relatório parcial, realizou-se o crescimento de filmes de diamante em 6 atmosferas gasosas distintas, conforme a Tabela 1:

Tabela 1: Fluxos dos diferentes componentes gasosos no interior do reator (sccm)

Amostra	Fluxo de Ar	Fluxo de H ₂	Fluxo de CH ₄
1	0	99	1
2	15	84	1
3	30	69	1
4	45	54	1
5	60	39	1
6	75	24	1

Os crescimentos foram realizados em um reator ativado por filamento quente (Figura 4) sob uma temperatura de 730°C na superfície do substrato de Titânio. Para o aquecimento do reator e ativação dos gases foram utilizados cinco filamentos de Tungstênio com 125µm de diâmetro, que foram mantidos 5mm acima da amostra de Ti. O tempo de crescimento foi constante e igual à 10 horas para todas as amostras e a pressão no interior da câmara foi de 30 torr.

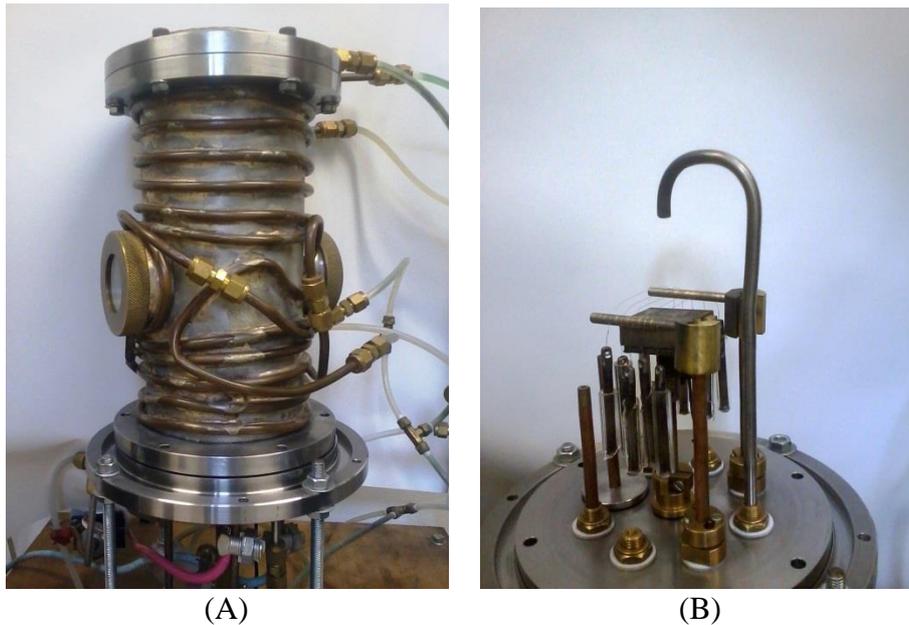


Figura 4: Ambiente externo (A) e interno (B) do reator utilizado para o crescimento dos filmes

Internamente, o reator é formado pelos seguintes componentes:

- Porta-substrato: Local onde são depositadas as amostras de Titânio
- Porta-filamentos: Base de sustentação para os filamentos de tungstênio, que funcionam como fonte de calor para o reator. Assim como os filamentos, o porta-filamentos é composto por um metal refratário que seja capaz de resistir à elevada temperatura no interior da cabine.
- Entrada e saída dos gases: Locais onde ocorre o fluxo dos gases que irão alimentar o reator e permitir o crescimento do filme. Uma bomba de vácuo é a responsável por manter a pressão interna do reator constante.
- Termopar: Elemento responsável por medir a temperatura na superfície do substrato.

Capítulo 3: Resultados e Discussões

Durante a fase inicial da pesquisa, encontrou-se uma dificuldade considerável na definição dos parâmetros ideais para o crescimento dos filmes. Desse modo, essa etapa consumiu um período do projeto maior do que foi planejado inicialmente, gerando um atraso no cronograma inicial. Após a definição desses parâmetros e normalização do reator, as amostras foram produzidas e caracterizadas por meio da espectroscopia RAMAN. Os resultados obtidos são descritos a seguir.

3.1 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia RAMAN permitiu um estudo da estrutura dos filmes produzidos. A partir dessa técnica, pode-se identificar a presença de ligações sp^2 e sp^3 nos filmes. Para isso, comparou-se o espectro gerado nos filmes com um espectro padrão, obtido a partir de uma amostra de diamante natural. O espectro gerado pelo diamante natural pode ser observado na Figura 5.

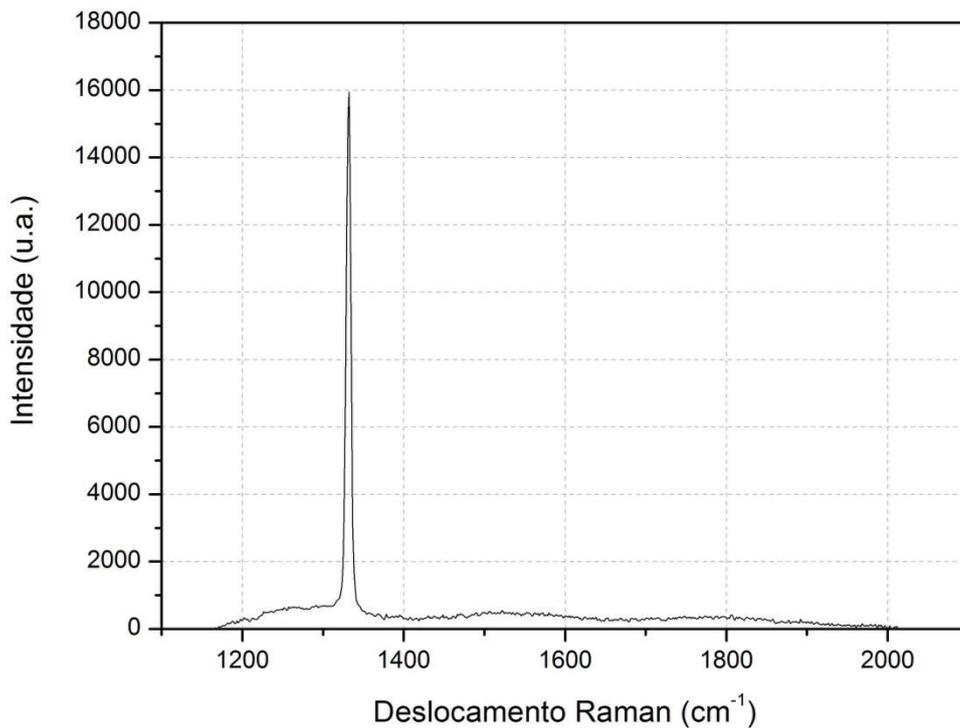


Figura 5: Espectro obtido a partir de uma amostra de diamante natural

No espectro contido na Figura 5 é possível observar a presença de um único pico bem definido em torno de 1332 cm^{-1} . Esse pico é característico do diamante e sua presença exclusiva na curva gerada demonstra que o material é cristalino e livre de impurezas. O resultado da caracterização dos filmes está contido na Figura 6.

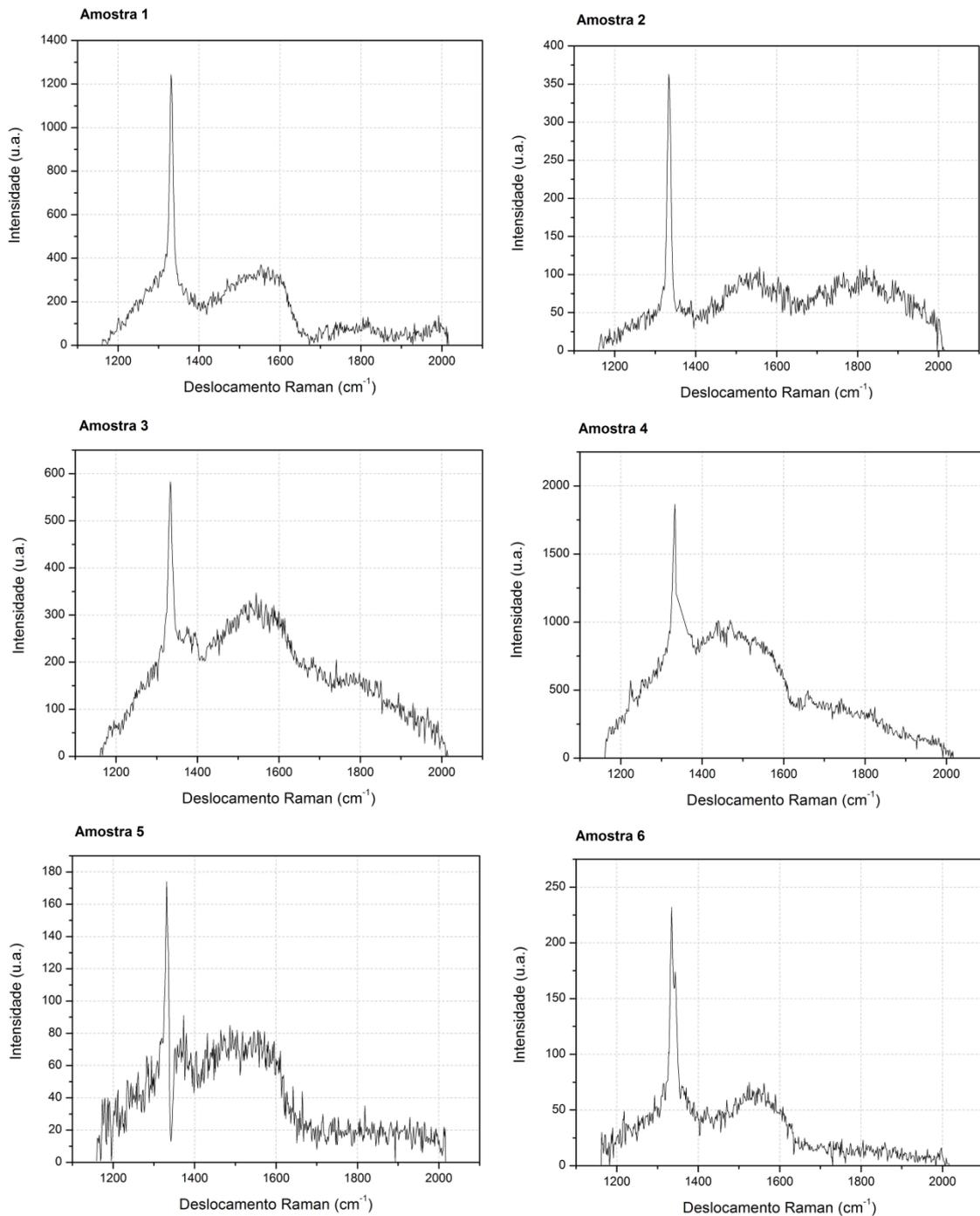


Figura 6: Espectros Raman dos filmes produzidos

Nos filmes produzidos o espectro não é definido como na amostra de diamante natural, tal fato advém das impurezas contidas na estrutura do material. Em todas as amostras observa-se a presença de um pico em 1332 cm^{-1} , o que comprova a existência de diamante nas amostras.

Em relação às diferenças contidas nas curvas, temos que o fluxo de CH_4 no interior do reator foi constante para todas as amostras. Todavia, era esperado que a variação no fluxo de Argônio gerasse uma mudança na estrutura do material, pois esse gás aumenta a desordem na estrutura do diamante, aumenta a quantidade de ligações do tipo sp^2 e

dificulta a difusão e decomposição dos gases precursores, fato que foi comprovado pelos espectros obtidos. Estudos envolvendo as técnicas de MEV, XPS e DRX para definição das propriedades morfológicas e da composição de cada amostra estão sendo realizados.

Capítulo 4: Conclusões e Trabalhos Futuros

4.1 Conclusões

A partir dos estudos realizados obtidos pela Espectroscopia RAMAN, foi possível analisar o efeito que a variação de Argônio (Ar) durante o crescimento gera na estrutura das amostras. Observa-se um aumento na presença de ligações do tipo sp^2 e impurezas com o aumento do fluxo de Ar, tal fato corrobora com os resultados esperados, tendo em vista que esse gás provoca uma desordem na estrutura do material, aumentando o número de defeitos.

4.2 Próximas Etapas

Tomando como base os estudos descritos nesse relatório, os próximos passos da pesquisa consistem em caracterizar o conjunto de amostras descrito nesse trabalho a partir das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e por meio da espectroscopia de fotoelétrons excitados e de difração de raios X. Após essa etapa, será produzido um segundo lote de amostras, mantendo-se as concentrações dos gases utilizadas no primeiro conjunto e adicionando-se uma dopagem com um composto de boro, estudando assim o efeito da dopagem nas propriedades finais do filme. Espera-se que essas etapas sejam realizadas mais rapidamente do que a produção do primeiro conjunto de filmes, tendo em vista que os parâmetros experimentais encontram-se definidos e o funcionamento do reator está estabilizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GAVINIER, Divani Barbosa. *Estudo do Crescimento de Diamante Micro, Nano e Ultra-Nanocristalino Dopado e Modificados com Partículas Metálicas Aplicados como Detectores Eletroquímicos para Análise de Nitrato, Nitrito e Fosfato em Águas Residuais*. São José dos Campos: 30 folhas. INPE, 2014.
- [2] SOUZA, Fernando Almeida de. *Filmes de diamante nano/ultrananocristalinos dopados com boro: propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas*. São José dos Campos: 89 folhas. INPE, 2011.
- [3] MAY, P.W., et al. *Microcrystalline, Nanocrystalline and Ultrananocrystalline Diamond Chemical Vapor Deposition: Experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation and crystal size*. Journal of Applied Physics, 2007.
- [4] MAY, P.W., et al. *Deposition of NCD films using hot filament CVD and Ar/CH₄/H₂ mixtures*. Diamond and Related Materials, 2005
- [5] SOUZA, R.C.R. *Obtenção e Modificação de Filmes de Diamante CVD Dopados com Boro*. Relatório de Iniciação Científica. INPE, São José dos Campos, 2010.
- [6] MIGLIORINI, F. L. *Produção e Caracterização de Eletrodos de Diamante Dopados com Boro Crescidos Sobre Titânio, Aplicados na Degradação de Corante Têxtil*. São José dos Campos: 97folhas. INPE, 2011.
- [7] RIOS, P.; PADILHA, A. *Transformações de fase*. Tradução . Artliber Editora Ltda, 2007.
- [8] PADILHA, A.; AMBROZIO, F. *Técnicas de análise microestrutural*. Tradução . São Paulo (SP): Hemus. 2010.
- [9] *Microscópio Eletrônico de Varredura - S50*. Acesso em: 20/04/2015. Disponível em: <http://www.fei.com/products/sem/Inspect-S50-for-Materials-Science/>
- [10] *Difração de Raios X*. Acesso em 20/04/2015. Disponível em: <http://www.ciul.ul.pt/~luisa/PLDTR/DIFRACCAO.pdf>
- [11] FARIA, D.L.A. *Entenda o que é Espectroscopia RAMAN*. Acesso em: 29/06/2015. Disponível em: <http://lem.iq.usp.br>.
- [12] RODRIGUES, A.G. et al. *Espectroscopias no infravermelho, Raman e de fotoluminescência*. Revista Brasileira de Ensino de Física, v.34, n.4. Departamento de Física. UFSCAR, São Carlos, 2012.