



UNICAMP

Este exemplar corresponde a redação final da tese
defendida por Marcelo Carvalho
Tosin e aprovada pela Comissão
Julgada em 27/02/1998.
Orientador Vitor Baranauskas

CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE DIAMANTE E
CARBONO TIPO DIAMANTE POR ELETRÓLISE
DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

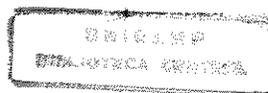
Marcelo Carvalho Tosin

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
Elétrica e de Computação da Universidade
Estadual de Campinas para a obtenção do
Título de *Mestre em Engenharia Elétrica*

Orientador • Prof. Dr. Vítor Baranauskas

Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação
Universidade Estadual de Campinas

1998



UNIDADE	PC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	T 639c
Ex.	
PREÇO	R\$ 4011,8
	2781,00
	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	28/01/00
N.º CPD	

CM-00134816-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

T689c Tosin, Marcelo Carvalho
Crescimento de cristais de diamante e carbono tipo
diamante por eletrólise de compostos orgânicos. /
Marcelo Carvalho Tosin.--Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientador: Vítor Baranauskas
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de
Computação.

1. Diamante. 2. Eletrólise. 3. Filmes finos. 4.
Compostos orgânicos. I. Baranauskas, Vitor. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Agradecimentos

Ao Dr. Alfredo C. Peterlevitz, pelo seu companheirismo e apoio nas horas mais difíceis.

À colega Li Bin Bin, a qual devo não somente a amizade, mas minha saúde.

Ao Prof. Dr. Gregory Surdutovich e sua esposa Dr^a Ritta Vitlina, pelas valiosas discussões e ajuda na elaboração da hipótese sobre o mecanismo de crescimento dos cristais de diamante e dlc.

Ao colega Laerte Morgado pelo incentivo.

À Prof^a.Dr^a. Sandra de Castro, Rita e Terezinha, do Instituto de Física "Gleb Wataghin", pela dedicação nas análises XPS.

Ao Dailto e Cássio pelas análises Raman.

Ao corpo técnico do Centro de Componentes Semicondutores (CCS), em especial ao Emílio, Mara, Eudóxio e Brandão.

A todos aqueles que contribuíram para este trabalho.

Aos meus pais.

À minha amada Esposa e à nossa pequena Bruna.

À minha filha, Bruna.

Sumário

Resumo	i
Abstract	i
Capítulo I. Crescimento de Cristais de Diamante e Carbono Tipo Diamante por Eletrólise de Compostos Orgânicos	1
1. Introdução	1
2. Generalidades sobre o diamante	1
3. Objetivos	3
4. Estrutura do trabalho	3
5. Referências bibliográficas	4
Capítulo II. O Processo Eletroquímico	7
1. Introdução	7
2. Recentes avanços na deposição de filmes de carbono por processo eletroquímico	8
3. Desenvolvimento de um reator para crescimento de filmes de carbono por processo eletroquímico	12
4. Métodos de caracterização dos filmes de carbono	17
5. Referências Bibliográficas	18
Capítulo III. Crescimento de Cristais de Diamante e Outras Formas	19

Alotrópicas do Carbono pelo Processo de Eletrodeposição

1. Introdução	19
2. Morfologia e análise dos filmes crescidos pelo processo eletroquímico	19
3. Referências bibliográficas	37

Capítulo IV. Hipótese Sobre o Mecanismo de Crescimento Metaestável dos Cristais de Diamante e DLC pela Técnica de Eletrodeposição

38

1. Introdução	38
2. Crescimento de fases metaestáveis do carbono por pulsos com altos níveis de supersaturação	39
3. Modelo de funcionamento “A Hipótese das Bolhas”	41
4. Referências bibliográficas	44

Capítulo V. Considerações Finais

45

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvido um reator eletroquímico para o crescimento de filmes de carbono. Os filmes crescidos apresentam como componente principal uma estrutura amorfa com alta resistência química, onde há indícios de ser uma estrutura polimérica. Cristais de diamante, carbono tipo diamante (dlc – diamond like carbon) e grafite foram observados em condições de crescimento onde altas taxas de evaporação ocorreram. Notou-se que as estruturas cristalinas crescem apenas sobre regiões do substrato onde há a formação de dlc amorfo. Estes resultados experimentais indicam que o dlc amorfo favorece a nucleação das estruturas cristalinas. Foi apresentada uma hipótese para o mecanismo de crescimento das diversas formas alotrópicas cristalinas do carbono, onde a intensa variação do campo elétrico na superfície de deposição, devido a ebulição do eletrólito, favorece o crescimento de estruturas cristalinas. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de espalhamento Raman com alta resolução espacial, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de fotoemissão por raios-X.

Palavras Chave: Diamante, Carbono Tipo Diamante, dlc, Grafite, Eletrólise de Compostos Orgânicos, Polímeros.

Abstract

In this work an electrochemical reactor was developed for the growth of carbon films. The films grown present an amorphous structure as a major component, and a high chemical inertness. There is evidence that the films are polymeric. Diamond crystals, diamond-like carbon (dlc) and graphite were observed to grow in experimental conditions where high evaporation rates occur. It was observed that crystalline structures grow only over regions of the substrate where amorphous dlc was previously deposited. These experimental results indicate that the amorphous dlc induces the nucleation of crystalline structures. An hypothesis about the growth mechanism of various allotropic crystalline structures of carbon was presented, where the intense variation of the electrical field on the deposition surface, due to the electrolyte, favors the growth of crystalline structures. The samples produced were characterized by Raman spectroscopy with high spatial resolution, optical microscopy, electron scanning microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy.

Key Words: Diamond, Diamond-like Carbon, dlc, Graphite, Electrolysis of Organic Compounds, Polymers.

Capítulo I

Crescimento de Cristais de Diamante e Carbono Tipo Diamante por Eletrólise de Compostos Orgânicos

1. Introdução

Esta tese é dedicada ao estudo do crescimento de certas formas alotrópicas do carbono, inclusive diamante, através da eletrólise de compostos orgânicos. Este processo caracteriza-se pelo uso de tensões muito maiores que as utilizadas nos processos eletroquímicos habituais, gerando efeitos singulares que foram relacionados com a formação de diversas formas cristalinas do carbono. Também foi desenvolvido um modelo físico, na tentativa de explicar o crescimento dos cristais de diamante.

2. Generalidades sobre o diamante

Os diamantes são conhecidos pelo seu extraordinário brilho e “fogo” quando habilmente lapidados, devido a seu altíssimo índice de refração e dispersão. Os diamantes naturais são normalmente encontrados em terrenos de formação vulcânica. Acredita-se que tenham sido formados a milhões de anos nas profundezas da terra sob altíssimas pressões e temperaturas ($> 65 \text{ katm}$, $> 2.000 \text{ K}$), onde nestas condições o diamante é a fase estável do carbono. Com o desenvolvimento de prensas de alta pressão e temperatura, foi anunciado em 1955 a síntese do diamante através de uma mistura de grafite e um metal (normalmente ferro, níquel, cobalto ou lítio) submetidos a altas temperaturas e pressões

(1800 K, 50 katm)^[1-3]. Durante as décadas de 60 e 70 algumas experiências demonstraram a importância do hidrogênio na deposição metaestável do diamante a partir da fase gasosa^[4-10]. Apesar de não ser totalmente compreendido o mecanismo de deposição do diamante, sabia-se experimentalmente que a deposição do diamante era praticamente inviável sem a presença do hidrogênio atômico. Baseadas nesta descoberta, diversas técnicas de crescimento metaestável foram desenvolvidas, tais como a deposição a partir do vapor químico assistida por filamento quente (HFCVD)^[11, 12] ou por microondas (MWCVD)^[13, 14], as quais são as mais comumente utilizadas. Através destas técnicas é possível depositar filmes de diamante sobre diversos materiais, tais como silício, níquel, aço, molibdênio, ouro, entre outros^[15].

Devido as propriedades únicas do diamante, tais como incomparável dureza, a mais alta condutividade térmica, excepcional inércia química, baixo coeficiente de atrito, transparência do ultra violeta ao infravermelho longínquo, propriedades semicondutoras quando dopado, entre outras, o diamante é considerado um material de altíssimo potencial tecnológico, nas mais diversas aplicações^[16].

Um dos principais limitantes das técnicas atuais de crescimento metaestável de diamante são as temperaturas as quais os substratos têm que ser mantidos durante o processo de deposição. Estas temperaturas variam entre 973 K e 1173 K em média, dependendo da técnica empregada e das condições de crescimento. Os trabalhos de crescimento a temperaturas inferiores ainda resultam em taxas de crescimento muito baixas, desuniformidade do filme e baixa qualidade cristalina do material depositado^[17].

Existem evidências experimentais indicando que grande parte dos materiais sólidos depositados a partir da fase gasosa podem ser depositados a partir da fase líquida^[18], através de técnicas de eletrodeposição. Algumas experiências^[19, 20] demonstraram que é possível depositar carbono tipo diamante (dlc) através da eletrólise de compostos

orgânicos a baixas temperaturas (330 K). Devido ao potencial interesse na eletrodeposição e pelos promissores trabalhos realizados à baixas temperaturas, buscou-se nesta tese desenvolver um reator de crescimento eletroquímico, com o objetivo inicial de depositar filmes de dlc sobre silício. No entanto, como será apresentado nesta dissertação, conseguiu-se nuclear também cristais de diamante, além de dlc e grafite. Devido a este resultado experimental é apresentada uma hipótese sobre o mecanismo do processo. Nesta hipótese as estruturas cristalinas se formam na fase gasosa sob campos elétricos da ordem de 10^8 V/m, durante a ebulição do eletrólito na superfície do eletrodo de trabalho. As formações cristalinas de carbono somente foram observadas em condições experimentais que produzem altas taxas de evaporação do eletrólito durante o crescimento.

3. Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram construir e desenvolver um reator eletroquímico para crescimento de filmes de carbono; otimizar o processo eletroquímico, caracterizando os diferentes materiais depositados e os relacionando com as condições de crescimento; obter carbono tipo diamante (dlc) depositado e caracterizar os filmes obtidos através de espectroscopia de espalhamento Raman de alta resolução espacial, e microscopias óptica e de feixe de elétrons.

4. Estrutura do trabalho

Este trabalho é apresentado em 5 capítulos, onde o **Capítulo 1** é a introdução. O **Capítulo 2** apresenta a primeira parte da revisão bibliográfica, mostrando os últimos avanços na deposição de filmes de carbono pelo processo eletroquímico. Relata o desenvolvimento de um reator de crescimento de filmes de carbono por processo eletroquímico, mostrando as dificuldades encontradas, as otimizações realizadas e o

procedimento experimental. São mostradas as condições de crescimento para a obtenção de diferentes estruturas e formas alotrópicas do carbono, inclusive a do diamante. O **Capítulo 3** apresenta os resultados do desenvolvimento de um reator de crescimento eletroquímico e os avanços conseguidos. Mostra também que é possível crescer cristais de diamante, grafite e dlc, sendo que a formação de estruturas cristalinas compete com a formação de estruturas amorfas não dlc. São apresentados indícios que estas estruturas amorfas são polímeros. Demonstra experimentalmente que a formação destas diversas estruturas está diretamente ligada à ebulição do eletrólito no substrato. O **Capítulo 4** relata a segunda parte da revisão bibliográfica, mostrando os resultados de trabalhos que relacionaram pulsos com altos graus de supersaturação de carbono com o crescimento de diamante. Sugere uma hipótese para a formação das estruturas cristalinas durante o processo eletroquímico. Esta hipótese não somente explica a formação de cristais de diamante, mas também mostra que as reações químicas e a deposição de fases metaestáveis do carbono são realizadas na fase gasosa através de pulsos com altos níveis de supersaturação de carbono, hidrogênio e outros radicais provenientes da decomposição do eletrólito. No **Capítulo 5** são apresentadas as conclusões gerais do trabalho, destacando que é possível o crescimento eletroquímico metaestável de diversas formas alotrópicas do carbono, inclusive diamante. A hipótese sobre o mecanismo do crescimento de cristais de diamante mostra que o processo depende de condições de crescimento extremamente controladas, de maneira a produzir pulsos de supersaturação de carbono, hidrogênio e radicais, responsáveis pelo crescimento metaestável dos cristais de diamante e dlc.

5. Referências bibliográficas

- [1] Bundy F. P., Hall H. T., Strong H. M. and Wendorf R. H., Nature **176**, (1955), 51.

- [2] Bundy F. P., Strong H. M. and Wendorf R. H., *Chemistry and Physics of Carbon* **10**, Methods and Mechanisms of Synthetic Diamond Growth, (1975).
- [3] Liander H. and Lundblad E., *Ark. Kemi* **16**, (1960), 139.
- [4] Lander J. J. and Morrison J., *Surf. Sci.* **4**, (1966), 241.
- [5] Hibshman H. J., U. S. Patent 3,371,996, 5 march (1968).
- [6] Angus J. C. et al, *Sin. Almaz* **3**, 38, International conference on applications of diamond in industry, Kiev, (1971).
- [7] Vickery E. C, U. S. Patent 3,714,334, 30 January (1973).
- [8] Fedoseev D. V. et al, *Zh. Fiz. Khim* **50**, (1976), 2751.
- [9] Fedoseev D. V. et al, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim* **6**, (1978), 1252.
- [10] Spitsyn B. V. et al (1981), *J. Crystal Growth* **25**, 219.
- [11] Matsumoto S. and Setaka N., 8th Japan Carbon Soc. Fall Meeting (1981)
- [12] Angus J. C. and Hayman C. C., *Science* **24**, (1988), 913,.
- [13] Kamo M. et al, *J. Crystal Growth* **62**, (1983), 642.
- [14] Bachmann P. K. and Van Enkevort W., *Diam. Relat. Mater.* **3**, (1992).

- [15] Rotter Shlomo, Techniques and Mechanisms of Nucleation of Diamond, International School of Physics "Enrico Fermi", Course CXXXV "The Physics of Diamond", Varenna, Italy, (1996).
- [16] Spear E., Diamond - Ceramic Coating of the Future, J. Am. Ceram. Soc. **72**, (1989), (2), 171.
- [17] Muranaka Y., Yamashita H. and Miyadera H., Diam. Relat. Mater. **3**, (1994) 313.
- [18] Maissel I. I. and Glang R., Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, New York, (1970).
- [19] Namba Y., J. Vac. Sci Technol., **A10**, (1992), 3368-3370,.
- [20] Wang H., Shen M., Ning Z., Ye C., Cao C., Dang H. and Zhu H., Appl. Phys. Lett. **69**, (1996) (8), 1074.

Capítulo II

O Processo Eletroquímico

1. Introdução

Nos últimos anos, surgiram trabalhos indicando que o diamante também poderia ser depositado por meio de processos eletroquímicos. Entretanto, estes trabalhos apenas reportam a deposição de carbono tipo diamante, sem nenhuma evidência de depósitos de material cristalino e sem referências à qualidade do material depositado ^[1-4].

Há um grande interesse tecnológico em crescer filmes de diamante a baixas temperaturas, contudo experiências têm mostrado que os processos de deposição de diamante utilizados atualmente somente são eficazes em temperaturas entre 973 e 1173 K. Inúmeras aplicações nas mais diferentes áreas se beneficiariam do uso de filme de diamante como revestimento ^[5]. Na micro eletrônica, a substituição da camada de passivação dos circuitos integrados por um filme de diamante, elevaria em muito a capacidade de dissipação térmica destes dispositivos, podendo estes serem construídos com uma densidade de integração muito maior, o que significaria um aumento considerável em sua capacidade e desempenho.

O equipamento de eletrodeposição desenvolvido neste trabalho emprega a decomposição de solventes orgânicos, no caso etanol e metanol, através de campos elétricos de algumas centenas de volts por centímetro para a deposição de filmes carbonáceos. No entanto, variando os parâmetros de operação deste reator de

eletrodeposição, notou-se a formação de estruturas cristalinas do carbono, inclusive diamante. A técnica de caracterização empregada na identificação das estruturas depositadas foi a espectroscopia de espalhamento Raman com alta resolução espacial, que é extremamente eficaz na identificação das várias formas cristalinas e amorfas do carbono.

2. Recentes avanços na deposição de filmes de carbono por processo eletroquímico

Diversos materiais que podem ser depositados na fase de vapor, também podem ser depositados na fase líquida através de um processo eletroquímico. Na fabricação de dispositivos CMOS (complementary metal oxide semiconductor), uma das etapas que exige maior atenção é a deposição do óxido de silício. Existem vários processos para a deposição de óxido sobre o semicondutor. Um dos processos mais comuns é a formação de dióxido de silício (SiO_2) a partir da oxidação de silana com oxigênio em atmosfera de nitrogênio a uma temperatura de 620 K, em média. Outro processo é a anodização do semicondutor, no caso silício, em um eletrólito orgânico à temperatura ambiente.

No processo de anodização, o semicondutor, no caso o anodo, e um catodo inerte tal como a platina, são mergulhados em uma solução de KNO_3 e tetrahidrofuril álcool ou KNO_3 e glicol, onde este sal serve para aumentar a condutividade do eletrólito e para fornecer oxigênio à reação. Através destes eletrodos, passa-se uma corrente na solução da ordem de 10 mA/cm^2 com tensões da ordem de 250 V. Óxido de silício de boa qualidade pode ser formado sobre silício com o uso desta técnica, cuidando para que a tensão aplicada não seja tão alta, de tal forma a não induzir a ruptura dielétrica do óxido, o que afetaria seriamente sua qualidade. A eficiência iônica do processo é da ordem de 1%, e após seu recozimento o óxido produzido é totalmente amorfo, comparado a óxidos produzidos em processos a altas temperaturas, que apresentam certa ordem^[6].

Baseado em exemplos como este, Namba foi o pioneiro na tentativa de depositar filmes de carbono tipo diamante (dlc) sobre silício^[1]. Seu aparato de crescimento está esquematizado na Figura 2.1.

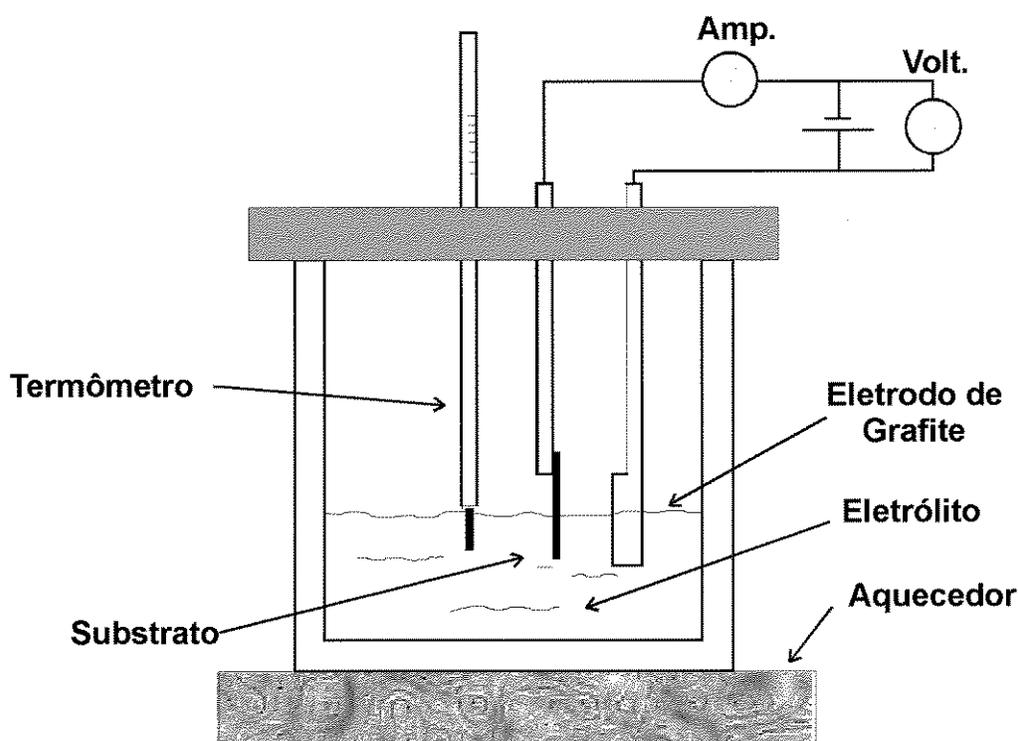


Figura 2.1 Esquema do sistema de deposição de filmes carbonáceos através da eletrólise de compostos orgânicos publicado na literatura.

Em seu trabalho, Namba utilizou-se de etanol como eletrólito, aplicando potenciais de até 1,2 kV e densidades de corrente de até 5 mA/cm², através de eletrodos de grafite e silício grau eletrônico ($\rho > 20 \Omega\text{cm}$), mergulhados no eletrólito e ajustados a uma distância de 5 mm entre si. Os filmes crescidos sobre o eletrodo de silício (substrato) apresentavam-se bastante homogêneos com aparência amorfa. As taxas de crescimento aumentavam conforme a tensão aplicada e variavam de 0,074 Å/s a 0,18 Å/s. A densidade

de corrente aumentava linearmente com o potencial aplicado, entretanto acima de 1,2 kV era observada alguma flutuação na corrente e um leve borbulhamento ao redor do substrato. Acima de 70 °C, a evaporação da solução aumentava sensivelmente, ocorrendo também instabilidade na corrente. A análise de um filme por espectroscopia de fotoemissão por raios-X (XPS), mostrou que este emitia fotoelétrons com energia de ligação de 284,4 eV, muito próximo da energia de ligação no diamante, que é de 284,6 eV, indicando que poderia se tratar de um filme de carbono tipo diamante (dlc). No entanto, não foi inferido se no filme haviam outros elementos que não somente carbono. Com a técnica de análise utilizada, não se pode inferir sobre a qualidade do filme, tão pouco se é totalmente composto de carbono tipo diamante ou se apenas algumas áreas localizadas o são.

Wang e outros, fazendo uso de um equipamento e um procedimento experimental baseado no de Namba, conseguiram depositar filmes de carbono tipo diamante (dlc)^[2]. A principal diferença era que Wang utilizou-se de metanol como eletrólito, pois além de ser um composto mais simples, sua polarizabilidade e condutividade são maiores que do etanol, obtendo uma maior densidade de corrente durante a deposição, a qual é atribuída a bem sucedida deposição do dlc. Em suas experiências foram utilizadas tensões de até 3 kV entre os eletrodos, gerando densidades de corrente que excediam 20 mA/cm², mantendo a temperatura entre 50 e 60 °C. Acima de 60°C ou a correntes maiores que 20 mA/cm², o efeito térmico aumentava drasticamente, causando instabilidade na experiência. Análises por microscopia de feixe de elétrons mostraram que os filmes eram homogêneos e com taxa máxima de crescimento da ordem de 0,22 Å/s a 1,6 kV, 20 mA/cm² e 60 °C. O espectro Raman do filme crescido nestas condições revelou que se tratava de um filme de carbono tipo diamante (dlc), apresentando bandas centradas em 1350 cm⁻¹ e 1580 cm⁻¹. O espectro de outro filme crescido sob as mesmas condições, mas com temperatura menor (50 °C), apresentou uma única banda centrada em 1350 cm⁻¹, indicando que a qualidade do dlc depositado decrescia com a temperatura. Apesar de ter sido comprovada a deposição de carbono tipo diamante pelo método descrito, no entanto não se pode afirmar

que o filme seja uniformemente dlc. Como é sabido, a contribuição das estruturas cristalinas do carbono no espectro Raman é muito grande, e pequenas regiões de dlc no filme poderiam gerar o sinal mostrado nos espectros acima citados. Em outro trabalho publicado, um filme de carbono tipo diamante produzido por esta técnica de eletrodeposição foi utilizado como pré tratamento de um substrato de silício para o posterior crescimento de um filme de diamante pelo processo HFCVD, com o intuito de substituir os métodos convencionais de pré tratamento do substrato^[3]. Foi relatada uma densidade de nucleação de diamante da ordem de 10^7 cm^{-2} , comparável com as densidades obtidas com o uso de técnicas convencionais de pré tratamento, tal como o polimento com pasta de diamante. Objetivando mostrar que o filme de dlc suportaria as condições de crescimento do filme de diamante, uma amostra de silício recoberta com este filme foi exposta a plasma de hidrogênio durante 4 horas, sem alteração em sua aparência e morfologia, caracterizada pela microscopia de feixe de elétrons (SEM). Isto prova que o filme possui boa resistência a corrosão, entretanto não foi relatada a que temperatura este filme foi exposto ao plasma, e apesar de sua morfologia ter sido preservada, não se realizou nova espectroscopia Raman para inferir se houve modificação em sua estrutura molecular. Uma simples e eficaz maneira de investigar as propriedades do filme depositado eletroliticamente, seria submetê-lo ao ambiente de crescimento do reator HFCVD, apenas na presença de hidrogênio atômico, e, posteriormente, realizar novas análises morfológicas e espectroscopia Raman.

Novikov e Dymont desenvolveram um novo processo eletroquímico para produzir filmes de carbono à temperatura e pressão ambientes^[4]. Neste processo, uma solução de acetileno dissolvido em amônia foi utilizada como eletrólito, e diferentes metais, tais como ferro, níquel e colbalto, como eletrodos, com área de 1 a 2 cm^2 . Aplicando de 2 a 5 V na solução através dos eletrodos, foram obtidas densidades de corrente entre 10^{-3} e 10^{-5} A/cm^2 , produzindo dois tipos de filmes no anodo dependendo das condições de crescimento, com taxa de crescimento máxima de $0,8 \text{ \AA/s}$. Os filmes tipo I eram transparentes e frágeis e os tipo II possuíam aparência plástica de cor negra. Ambos os

tipos de filme apresentavam resistência muito grande a ácidos e álcalis e não dissolviam em solventes orgânicos. O espectro Raman dos filmes tipo I indicava a presença de carbono tipo diamante e o espectro dos tipo II indicava carbono amorfo. Os autores acreditam que a deposição do carbono se dá pela desidrogenação do acetileno ionizado na amônia, através de três processos distintos de oxidação do íon acetileno no anodo. O primeiro, a desidrogenação do filme que cresce pelo processo de anodização; o segundo, a desidrogenação do filme pelo íons amônio e o terceiro, a desidrogenação catalítica, promovida pelos cátions metálicos provenientes dos eletrodos.

3. Desenvolvimento de um reator para crescimento de filmes de carbono por processo eletroquímico

O modelo inicial para o desenvolvimento de um reator de crescimento de filmes de carbono baseou-se no trabalho de Namba^[1]. Modificações fizeram-se necessárias para contornar e minimizar os problemas que surgiram durante o desenvolvimento.

A Figura 2.1 ilustra o primeiro modelo de reator construído. A cuba eletrolítica era um becker de 500 ml, para o qual foi confeccionada uma tampa de polietileno que servia como suporte e isolante para os eletrodos, e também para evitar a evaporação excessiva do eletrólito. Os suportes dos eletrodos, confeccionados em aço inox, possibilitavam a regulagem da distância entre os eletrodos, podendo esta variar entre 0 e 1,5 cm. Pastilhas de silício cortadas nas dimensões de 2,5 x 0,5 x 0,035 cm³, tipo P com resistividade baixa (0,005 – 0,020 Ωcm), foram utilizadas como eletrodo de trabalho, onde ocorrem as reações químicas de interesse e a deposição. Os substratos de silício eram imersos no eletrólito e suspensos com o uso de uma base confeccionada em grafite e um grampo de aço inox, conforme a Figura 2.2a. O conjunto todo, substrato e base, era fixado ao suporte do eletrodo, na tampa da cuba eletrolítica. O eletrodo complementar, confeccionado em grafite, era fixado ao outro suporte de eletrodo e servia apenas para

completar o circuito da eletrólise, conforme a Figura 2.2b. O grafite foi o material escolhido para a confecção dos eletrodos, por possuir excelente condutividade elétrica e ser bastante inerte, inferior apenas ao ouro e à platina. Inicialmente foi utilizado etanol PA como eletrólito, no qual foi aplicado, através dos eletrodos, tensões entre 300 V e 1 kV. Todas as experiências foram realizadas à tensão constante, sendo registrada periodicamente a corrente que passava pelo sistema. A cuba eletrolítica era mergulhada em um banho térmico, com temperatura controlada entre 25 e 60 °C.

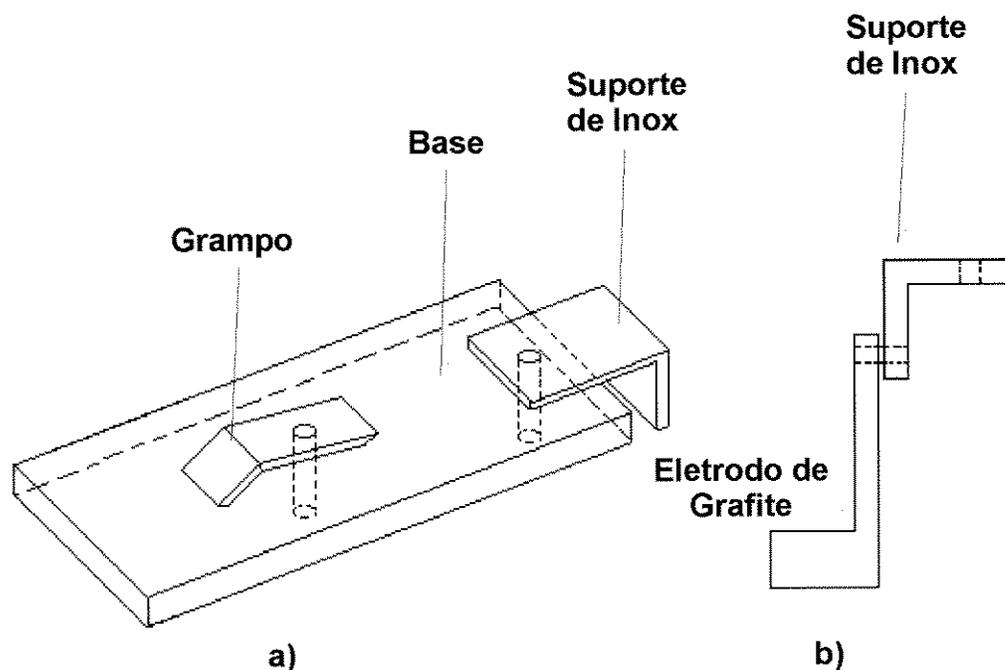


Figura 2.2 Esquema do: a) porta substrato; b) eletrodo complementar.

As primeiras experiências resultaram no crescimento de filmes não homogêneos e irregularmente depositados, os quais existem indícios que se tratam de polímeros. Maiores detalhes sobre os resultados serão apresentados e discutidos extensamente no Capítulo 2.

Foram detectados diversos problemas com o reator descrito. As densidades de corrente obtidas durante as experiências eram, em média, 2,5 vezes maiores que as relatadas na literatura, tendendo a crescer com o aumento da temperatura. Durante as experiências a densidade de corrente crescia com o tempo e esta taxa era cada vez maior conforme a tensão aplicada era aumentada. O aumento da densidade de corrente no líquido fazia-o aquecer, causando sua ebulição em volta dos eletrodos, o que ocasionava evaporação excessiva no interior da cuba. Este vapor condensava nos eletrodos e na tampa gerando correntes de fuga e um aumento ainda maior da corrente drenada da fonte. Experiências cuja condensação era excessiva, praticamente não se detectava crescimento sobre os substratos, além do que era necessário completar o nível do eletrólito na cuba sucessivamente, quase exaustivamente. A variação do nível do eletrólito, o seu borbulhamento nos eletrodos e a condensação na cuba, ocasionavam uma variação brusca e extrema instabilidade na corrente lida no amperímetro, dificultando muito o controle e monitoração das experiências.

Na tentativa de solucionar os problemas descritos foram implementadas algumas modificações no reator. Foi adaptado um sistema de correção automática do nível do eletrólito na cuba, que consistia em uma válvula agulha acionada por uma bóia e alimentada por um recipiente com eletrólito colocado a uma altura maior que a cuba. A Figura 2.3 mostra detalhes deste sistema. A tampa da cuba foi modificada de tal forma que acomodasse o sistema válvula-bóia e permitisse também a regulagem da altura da bóia, de modo que o nível do eletrólito pudesse ser ajustado facilmente. A tampa foi distanciada do becker através de espaçadores na tentativa de evitar a condensação do eletrólito durante os crescimentos. Apesar da condensação do eletrólito ter diminuído e, conseqüentemente, o efeito das correntes de fuga terem sido amenizadas, estas modificações não surtiram o efeito desejado. O sistema válvula-bóia apresentou um funcionamento desastroso, pois sua histerese era maior que 5 mm, o que inviabilizava o controle do nível do eletrólito na cuba. Era desejado que o sistema apresentasse uma histerese de no máximo 0,5 mm, o qual seria muito difícil alcançar com o uso de um sistema mecânico de controle do nível.

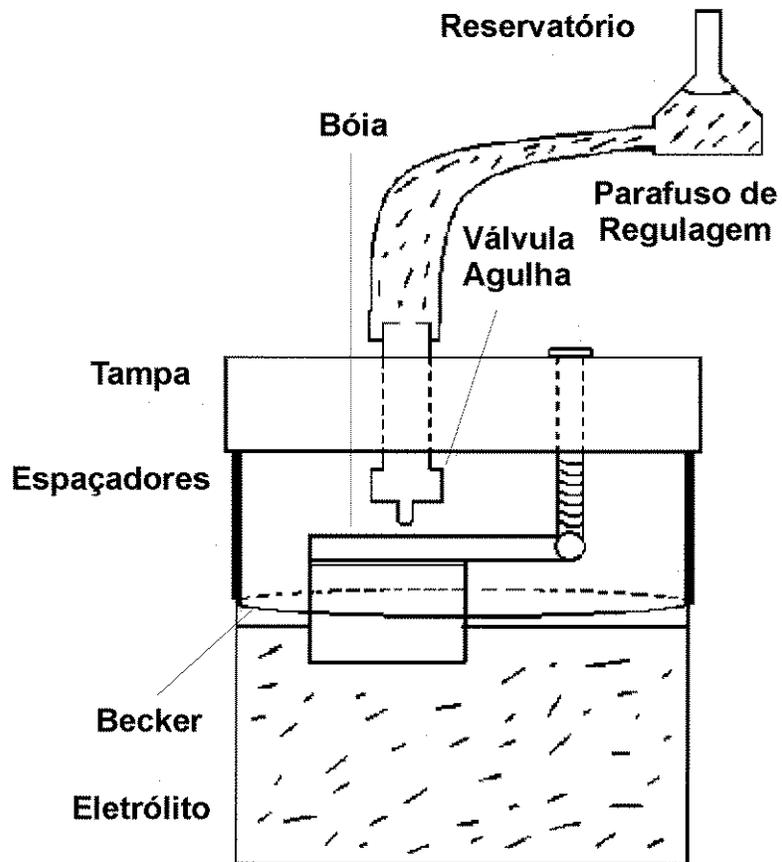


Figura 2.3 Esquema das modificações no reator ilustrado na figura 2.1

Devido aos fatos apresentados, foi projetado e construído um novo reator, a fim de superar todas as limitações do sistema antigo. Neste novo sistema, o volume da cuba eletrolítica foi diminuído, de tal forma a consumir o mínimo possível de eletrólito. Foi construído um sistema de vasos comunicantes para manter o nível do eletrólito constante e um sistema de circulação de nitrogênio dentro do reator eletrolítico, servindo a três propósitos: 1) não permitir a condensação do vapor do eletrólito dentro da cuba; 2) ajudar a refrigerar o sistema e 3) criar uma atmosfera de nitrogênio dentro do reator, objetivando aumentar a segurança do sistema, impedindo que o eletrólito eventualmente entrasse em combustão. O esquema detalhado do novo reator está na Figura 2.4.

O sistema de vasos comunicantes é composto de um vaso conectado à cuba eletrolítica. Este vaso de controle pode ser regulado em altura, de modo a aumentar ou diminuir o nível do eletrólito na cuba. O vaso de controle é alimentado continuamente por uma eletrobomba, que bombeia o eletrólito a partir de um recipiente de reserva. O excesso de eletrólito no vaso de controle retorna ao recipiente de reserva por gravidade. Através da circulação do eletrólito entre o recipiente de reserva e o vaso de controle, conectado à cuba eletrolítica, o nível de eletrólito da cuba se mantém constante.

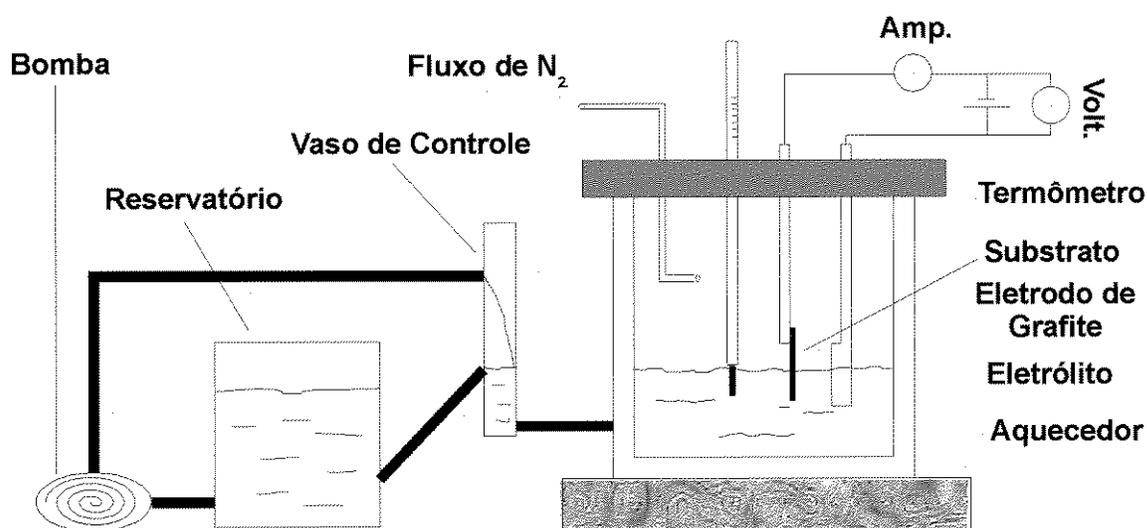


Figura 2.4 Reator de crescimento eletroquímico utilizado neste trabalho.

As modificações introduzidas no novo reator funcionaram muito bem. A circulação de nitrogênio solucionou o problema da fuga de corrente devido a condensação do eletrólito nas partes internas da cuba eletrolítica, e o sistema de vasos comunicantes manteve a altura do eletrólito constante, evitando variações na corrente medida. No entanto, as densidades de correntes em função do tempo, obtidas durante os crescimentos, diferiam muito da literatura. Em alguns trabalhos publicados^[1, 2, 4], a densidade de corrente decrescia lentamente com o tempo de crescimento, devido a deposição do filme sobre o

eletrodo de trabalho, mesmo a temperaturas próximas da ebulição do eletrólito. As experiências realizadas neste trabalho mostraram que as densidades de corrente aumentavam em função do tempo, devido ao aumento da condutividade do eletrólito, causado principalmente por contaminantes no sistema. O aumento da condutividade do eletrólito com o tempo e o ajuste das condições experimentais, causava ebulição em torno dos eletrodos, sendo observado o crescimento de estruturas cristalinas somente nestas condições.

Somente com o uso do metanol como eletrólito foram crescidas e identificadas diversas estruturas cristalinas, tais como dlc, grafite e diamante. Foi observado que os filmes crescidos com metanol apresentaram uma menor quantidade de estruturas amorfas não dlc, que aqueles crescidos com etanol. As condições experimentais pouco diferiram daquelas cujo eletrólito era etanol. Entretanto, foram aplicadas tensões entre 1 e 2 kV e a temperatura do banho térmico fixada em 40 °C.

4. Métodos de caracterização dos filmes de carbono

As técnicas de análise empregadas na caracterização das estruturas crescidas pelo processo eletroquímico foram limitadas pela fragilidade do material depositado, principalmente das estruturas cristalinas.

Microscopia por feixe de elétrons foi empregada na caracterização morfológica da componente amorfa dos filmes crescidos. Estes filmes amorfos mostraram-se bastante sensíveis à radiação eletrônica, tendo sido necessário o emprego de feixes de elétrons com energia não superior a 10 keV, o que conjuntamente com a alta resistividade dos filmes, limitou a resolução das imagens, não permitindo aumentos maiores que 4000 vezes. A localização e caracterização morfológica das formações cristalinas nos filmes foram realizadas por microscopia óptica, devido à fragilidade destas estruturas.

A espectroscopia de fotoemissão por raios-X (XPS) foi utilizada na identificação dos elementos dos filmes amorfos produzidos, e na análise do eletrodo de grafite empregado.

A espectroscopia de espalhamento Raman com alta resolução espacial possibilita identificar com grande precisão estruturas de carbono com certa ordem. As formações cristalinas foram caracterizadas por esta técnica, com o uso da linha 514,5 nm de um laser de argônio e potência ajustada em 100 mW, focalizada através de um microscópio em uma área com diâmetro de 2 μm . Os espectros foram obtidos pela média de 5 aquisições, com tempo de integração de 10 segundos cada.

5. Referências bibliográficas

- [1] Namba Y., J. Vac. Sci Technol. **A10**, (1992), 3368.
- [2] Wang H., Shen M., Ning Z., Ye C., Cao C., Dang H. and Zhu, H., Appl. Phys. Lett. **69**, (1996), (8), 1074.
- [3] Shen M., Wang H., Ning Z., Ye C., Gan Z., Ren Z., J. Mater. Sci. Lett. **16**, (1997), 301.
- [4] Novikov V. and Dymont V., Appl. Phys. Lett. **70**, (1997), (2), 200.
- [5] Spear E., Diamond – Ceramic Coating of the Future, J. Am. Ceram. Soc. **72**, (1989), (2), 171.
- [6] Nicolian and Brews, MOS Physics and Technology, J. Wiley & Sons, (1982).

Capítulo III

Crescimento de Cristais de Diamante e Outras Formas Alotrópicas do Carbono pelo Processo de Eletrodeposição

1. Introdução

A ciência eletroquímica apenas explica processos que ocorrem em eletrólitos ideais, onde quase somente correntes iônicas são observadas e as espécies ionizadas dissolvidas em um meio, normalmente água, possuem concentrações moderadas. O processo eletroquímico para deposição de microestruturas de carbono sobre silício envolve complexos e ainda inexplicados mecanismos. A utilização de eletrólitos com baixa condutividade e altas tensões aplicadas possibilitaram a ocorrência das reações químicas que promovem o crescimento. Entretanto, foi verificado experimentalmente que o crescimento de estruturas cristalinas está associado principalmente a fenômenos hidrodinâmicos produzidos pelas altas taxas de evaporação do eletrólito durante a deposição. Foi observado também que estas estruturas cristalinas somente são nucleadas sobre pontos isolados em um filme amorfo, onde há o crescimento competitivo de dlc.

2. Morfologia e análise dos filmes crescidos pelo processo eletroquímico

A totalidade dos filmes crescidos pelo processo eletroquímico apresentam como componentes principais estruturas de aspecto amorfo, como mostra a Figura 3.1.

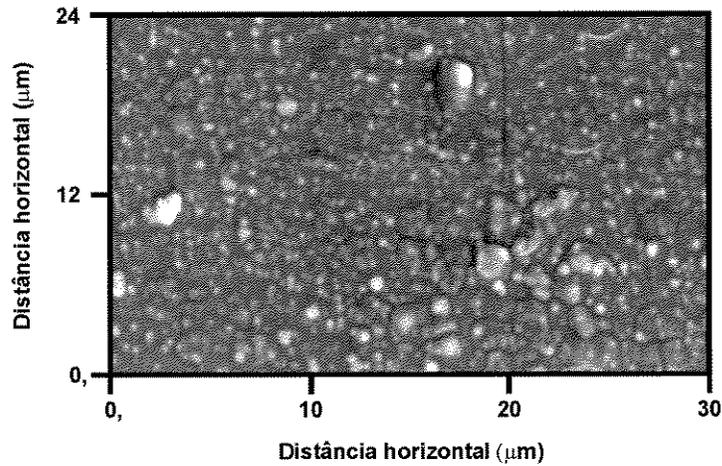


Figura 3.1 Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, mostrando estruturas de aspecto amorfo presentes nos filmes crescidos pelo método eletroquímico. Eletrólito: etanol; tensão entre eletrodos: 500 V; temperatura: 62 °C; tempo de crescimento: 4 hs; ambiente: N₂.

Uma visão mais ampla da superfície depositada revela que os filmes não são homogêneos e possuem estruturas diferentes agregadas em determinadas regiões, como na Figura 3.2.

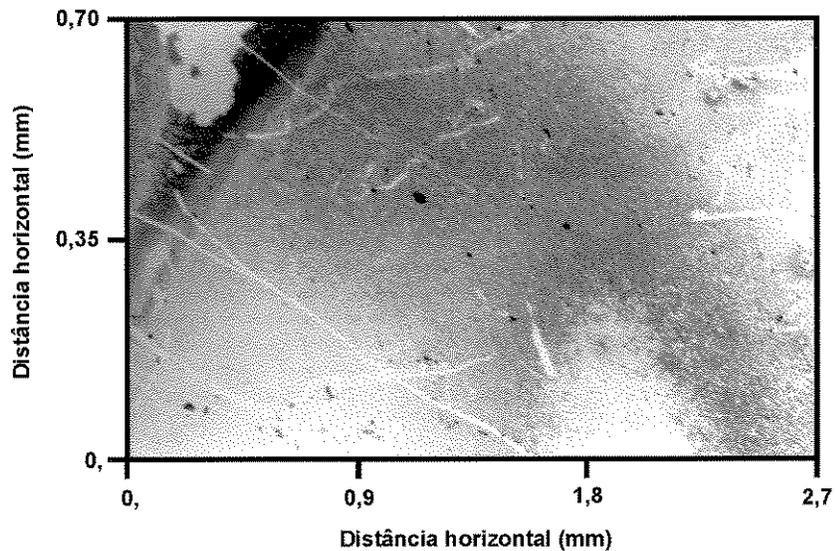


Figura 3.2 Imagem obtida por microscopia óptica de um típico filme crescido pelo processo eletroquímico. Eletrólito: etanol; tensão entre eletrodos: 800 V; tempo de crescimento: 2 hs; temperatura 55 °C; ambiente: N₂.

A espessura destes filmes e os tipos de estruturas agregadas variam conforme as condições de crescimento. Nos crescimentos realizados à atmosfera ambiente, estes filmes apresentaram formações frágeis e quebradiças, como pode ser visualizado na Figura 3.3, com taxas de crescimento da ordem de 3 $\mu\text{m}/\text{hora}$, muito maiores que os crescidos em atmosfera inerte de nitrogênio (0,5 $\mu\text{m}/\text{hora}$), indicando que oxigênio reativo contribuiu para a formação deste tipo de estrutura.

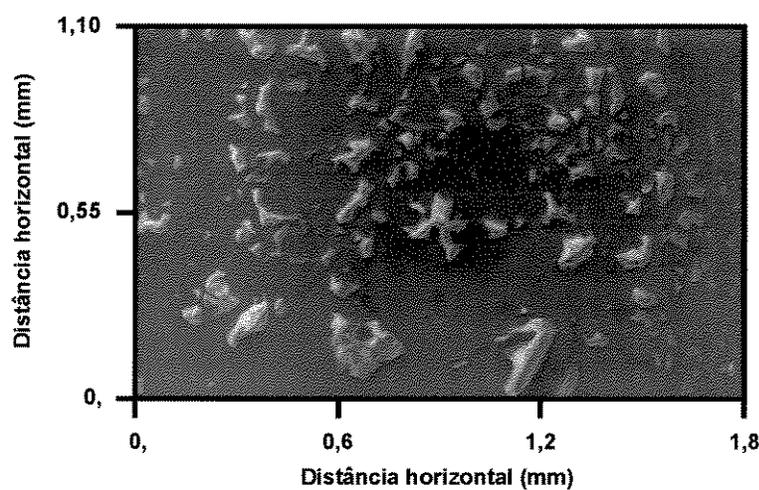


Figura 3.3 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um filme crescido pelo processo eletroquímico em atmosfera ambiente (sem fluxo de N_2). Eletrólito: metano; tensão entre eletrodos: 1300 V; temperatura: 62°C; tempo de crescimento: 5 hs.

A Figura 3.4a mostra um típico espectro XPS de banda larga destes filmes. Este espectro mostra a presença de diversos elementos na superfície dos filmes, tais como carbono, oxigênio, silício, magnésio e sódio. As Figuras 3.4b, 3.4c e 3.4d mostram os espectros XPS detalhados de cada um destes elementos. A quantidade relativa de cada um dos elementos pode ser obtida através da área dos picos nos espectros detalhados dividida pela probabilidade de excitação destes elementos à radiação $K\alpha$ do alumínio (seção de choque), pelo livre caminho médio dos fotoelétrons e pelo coeficiente de transmissão do detector. A Tabela 3.1 contém os elementos identificados na superfície dos filmes, as áreas

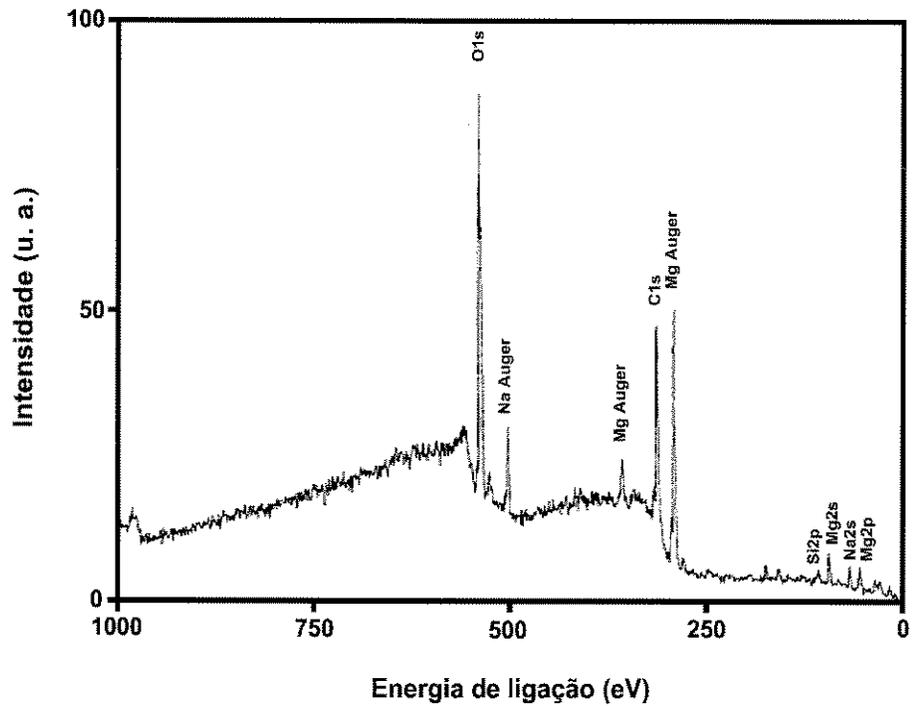


Figura 3.4a Espectro XPS típico de banda larga de um filme crescido pelo processo eletroquímico.

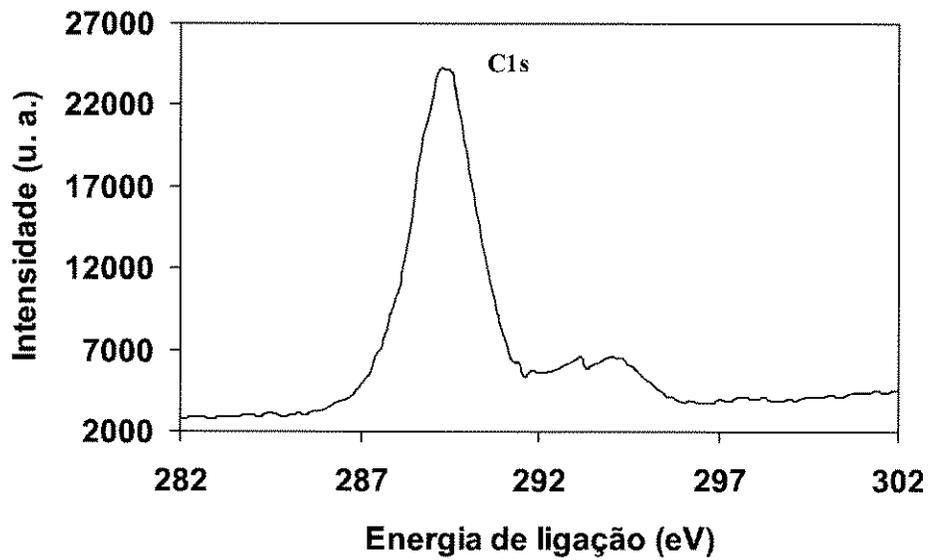


Figura 3.4b Espectro XPS detalhado característico da linha 1s do carbono obtido de um típico filme crescido pelo processo eletroquímico

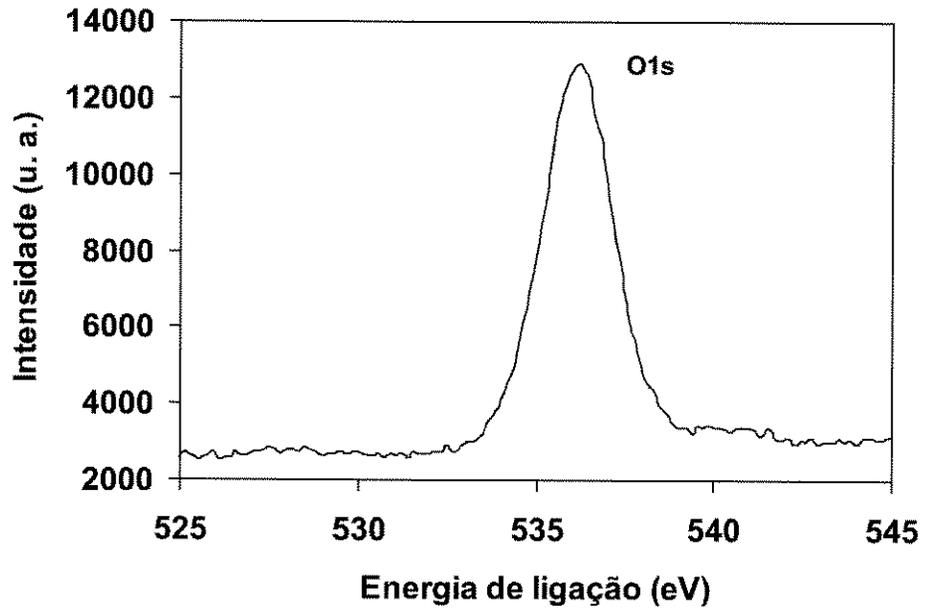


Figura 3.4c Espectro XPS detalhado da linha 1s do oxigênio obtido de um típico filme crescido pelo processo eletroquímico

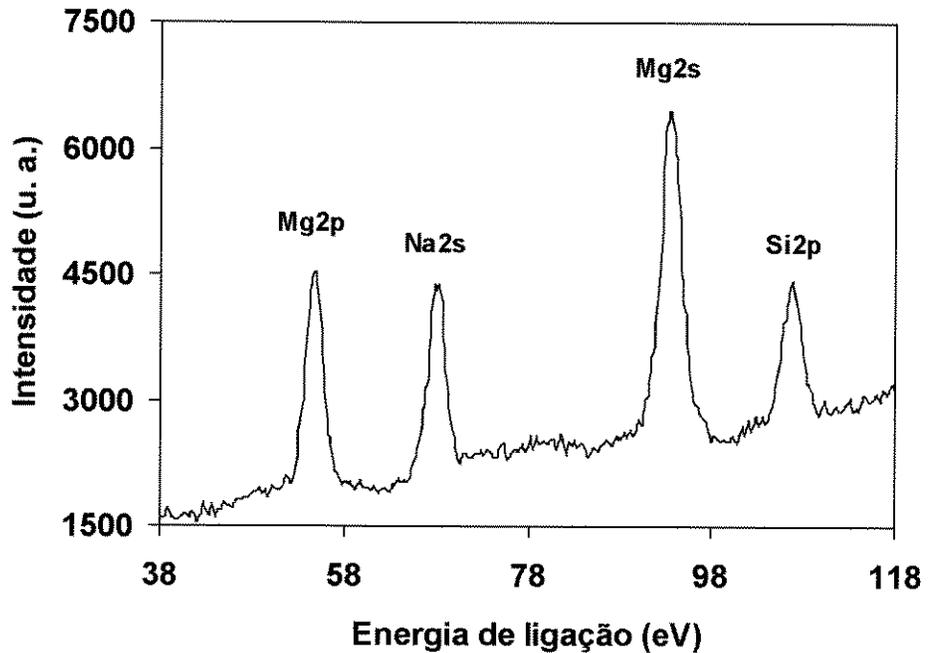


Figura 3.4d Espectro XPS característico de um filme crescido pelo processo eletroquímico, detalhando as linhas 2s e 2p do magnésio, 2s do sódio e 2p do silício

Tabela 3.1 Áreas sob os picos das Figuras 3.4b, 3.4c e 3.4d, relativas aos elementos comumente encontrados nos filmes crescidos pelo processo eletroquímico, os coeficientes de correção das áreas e as concentrações.

	Área sob o Pico	Coef. de Correção	Concentração (%)
Carbono (1s)	$0,2690 \cdot 10^6$	$2,1899628 \cdot 10^{-8}$	42,6
Oxigênio (1s)	$0,1524 \cdot 10^6$	$3,3562992 \cdot 10^{-8}$	37,0
Silício (2p)	$0,1295 \cdot 10^5$	$3,1343629 \cdot 10^{-8}$	02,9
Magnésio (2s)	$0,3357 \cdot 10^5$	$4,3818886 \cdot 10^{-8}$	10,6
Sódio (2s)	$0,1641 \cdot 10^5$	$5,7879342 \cdot 10^{-8}$	06,9

dos picos nos espectros detalhados, os respectivos coeficientes de correção e as relativas concentrações dos elementos. Esta tabela mostra a grande quantidade de carbono e oxigênio que compõe a superfície do filme. A resistência elétrica dos filmes, medida pelo método IxV de duas pontas distantes 3 mm, é da ordem de 10 GΩ e a resistência a corrosão química é excelente, os filmes foram expostos a ácidos e bases fortes, não sendo notada nenhuma degradação da superfície depositada. Na indústria, um processo de eletrosíntese é empregado em várias das etapas de produção do nylon-66, através de processos catódicos^[1]. No exemplo acima citado, a grande resistência elétrica dos filmes e a grande quantidade de carbono e oxigênio em sua composição superficial, são evidências que o filme em questão se trata de um polímero. No entanto, a presença de um polímero como componente principal do filme crescido pelo processo eletroquímico não foi relatada dentre os trabalhos publicados até então. Todos os trabalhos publicados apresentam os filmes crescidos por este processo como constituídos uniformemente por carbono amorfo e ou dlc^[2-4], apesar das análises realizadas não comprovarem isto. As análises destes trabalhos baseiam-se na técnica de espectroscopia de espalhamento Raman, que analisa uma área macroscópica do filme, identificando com precisão estruturas alotrópicas do carbono. Na técnica de espalhamento Raman o diamante, o grafite e outras estruturas do carbono apresentam um sinal de boa intensidade, e a presença de microscópicas áreas destes materiais no filme poderiam gerar os espectros Raman publicados. Neste trabalho

foi utilizada a técnica espectroscópica de espalhamento Raman de alta resolução espacial, que possibilitou a análise de áreas sobre os filmes com diâmetro focal mínimo de 2 μm . O espectro de espalhamento Raman da componente principal dos filmes (supostamente um polímero) crescidos neste trabalho não apresentou sinal algum na banda compreendida entre 1200 e 1800 cm^{-1} , comprovando não ser constituída de formas alotrópicas ordenadas do carbono.

As curvas de densidade de corrente com o tempo observadas diferem muito daquelas relatadas na literatura^[2, 3]. Na escassa literatura publicada até então, apresentam-se curvas onde a densidade de corrente decai lentamente com o tempo de deposição, pois o material que está sendo depositado tende a isolar o eletrodo, conforme a Figura 3.5.

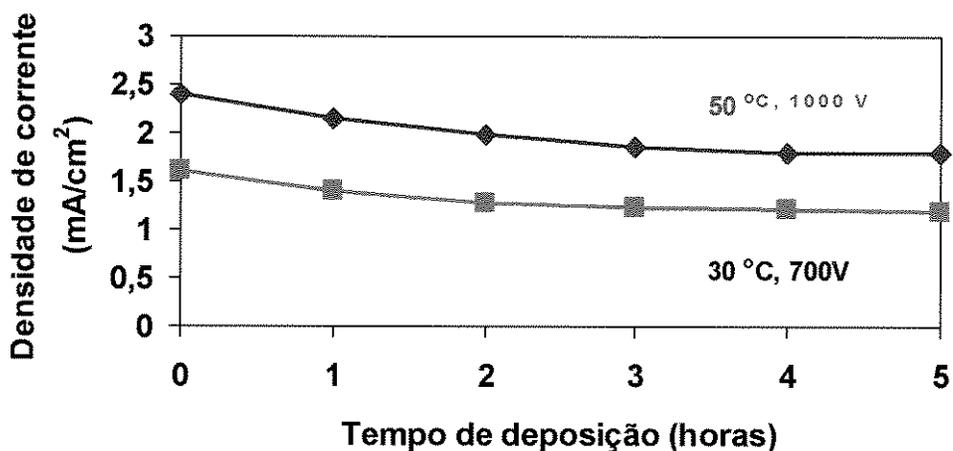


Figura 3.5 Curvas de densidade de corrente pelo tempo de deposição relatadas na literatura

Nas experiências deste trabalho notou-se justamente o contrário, a condutividade do eletrólito aumentava consideravelmente com o tempo, causando o aumento da densidade de corrente durante a deposição, apesar de um filme isolante estar sendo depositado, como mostra a Figura 3.6. Observando novamente a Tabela 3.1, notam-se quantidades significativas de sódio e magnésio nos filmes. Procedimentos cuidadosos de limpeza dos

substratos e do sistema de deposição foram efetuados antes dos crescimentos, entretanto sódio e magnésio oxidam-se facilmente liberando íons no eletrólito. Não foi possível identificar a fonte destas impurezas, pois diversas partes do sistema de crescimento estão em contato com o eletrólito.

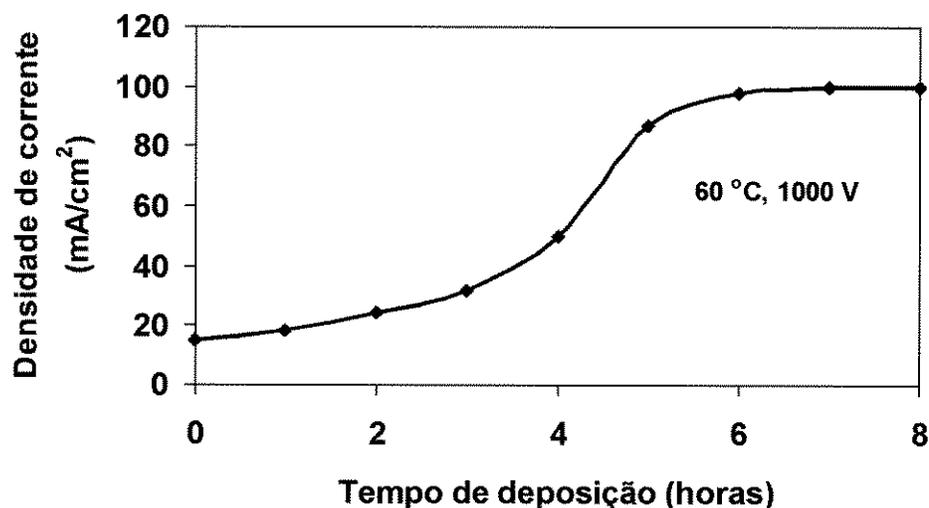


Figura 3.6 Típica curva de densidade de corrente em função do tempo de deposição de um filme crescido pelo processo eletroquímico

Diminutas quantidades destes íons liberados no eletrólito acumulam-se no cátodo durante a deposição, explicando a concentração expressiva destas impurezas nos filmes crescidos. A presença de pequenas concentrações de impurezas no eletrólito são a provável causa do aumento da densidade de corrente observada. Na literatura foi observada quebra das ligações químicas do eletrólito durante o crescimento, revelando que ocorrem transformações no líquido^[3]. Entretanto não se sabe qual a influência das impurezas na modificação do eletrólito. Especula-se que sejam responsáveis pela formação da estrutura amorfa não dlc que é a componente principal dos filmes crescidos, pois na literatura publicada não foi relatado o crescimento deste tipo de estrutura e as taxas de crescimento observadas variaram de 0,026 a 0,08 $\mu\text{m}/\text{h}$ ^[2, 3], cerca de dez vezes menores que as obtidas durante as experiências em atmosfera de N_2 e cem vezes menores em atmosfera ambiente.

Em condições experimentais onde a temperatura foi controlada e mantida em níveis na qual a taxa de evaporação do eletrólito era baixa, não havendo ebulição em torno dos eletrodos, foi observado somente a formação de estruturas com aspecto amorfo e grande porosidade, formando a componente principal dos filmes crescidos. Entretanto, em condições experimentais onde a temperatura é próxima da ebulição, a taxa de evaporação é grande e a densidade de corrente aumenta bastante, o processo torna-se muito instável. Nestas condições foram obtidas estruturas cristalinas em determinadas regiões do filme, mas apenas com o uso do metanol como eletrólito, estas foram observadas. Foram crescidos grafite, dlc, diamante e outra forma cristalina ainda não identificada. A Figura 3.7 mostra uma estrutura cristalina romboédrica, cujo espectro de espalhamento Raman encontra-se na Figura 3.8.

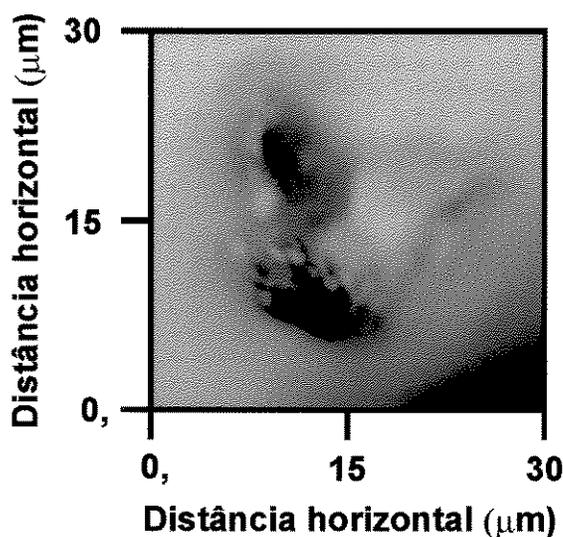


Figura 3.7 Imagem obtida por microscopia óptica de um cristal romboédrico de grafite crescido pelo processo eletroquímico. Eletrólito: metanol; tempo de crescimento: 30 min.; tensão entre os eletrodos: 1200 V; temperatura: 60 °C; ambiente: N₂.

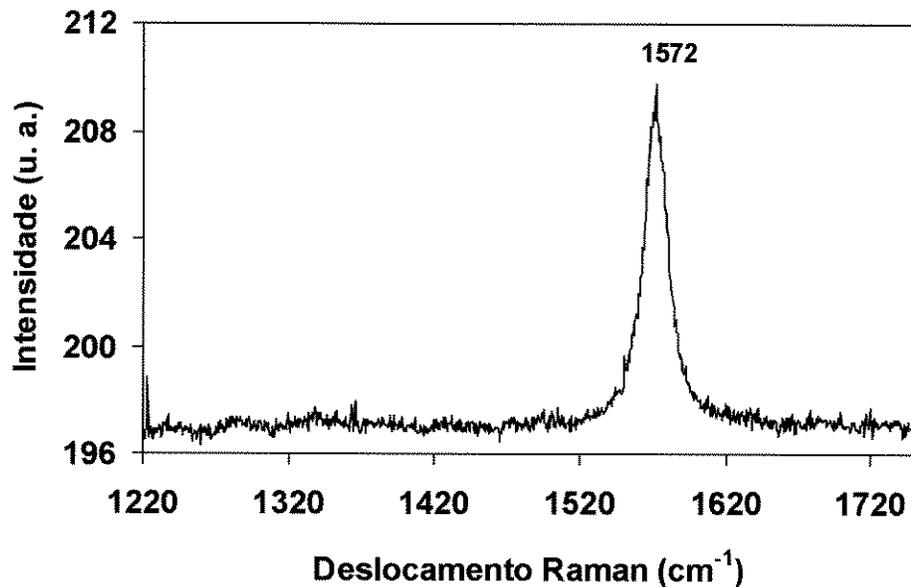


Figura 3.8 Espectro de espelhamento Raman com alta resolução espacial do cristal de grafite ilustrado na figura 3.7

O pico em 1572 cm^{-1} próximo a 1580 cm^{-1} pode ser atribuído ao modo E_{2g} das ligações carbono-carbono do grafite cristalino^[5]. Nota-se também a ausência do pico de baixa intensidade em 1357 cm^{-1} , usualmente presente em amostras de grafite policristalino^[6]. Este espectro vibracional é próximo ao do cristal de grafite natural ou ao grafite pirolítico altamente orientado, citados na literatura^[6]. A Figura 3.9 mostra outra morfologia cristalina do carbono. A Figura 3.10 apresenta o espectro vibracional da amostra na Figura 3.9. Picos podem ser observados em 1344 cm^{-1} (Banda D), 1547 cm^{-1} (Banda G) e 1608 cm^{-1} , sendo as intensidades dos picos centrados em 1344 cm^{-1} e 1547 cm^{-1} praticamente iguais. Este espectro é consistente com o do carbono vítreo (1343 cm^{-1} , 1591 cm^{-1}) e com o dlc ($1345\text{-}1355\text{ cm}^{-1}$, $1574\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$). Nota-se que os picos são pronunciados e estreitos, condizente com o alto grau de cristalinidade. As estruturas cristalinas apresentadas são observadas em filmes crescidos durante 15 minutos a 4 horas. Estas estruturas estão fragilmente ligadas ao filme, sendo bastante sensíveis à vibrações durante a manipulação.

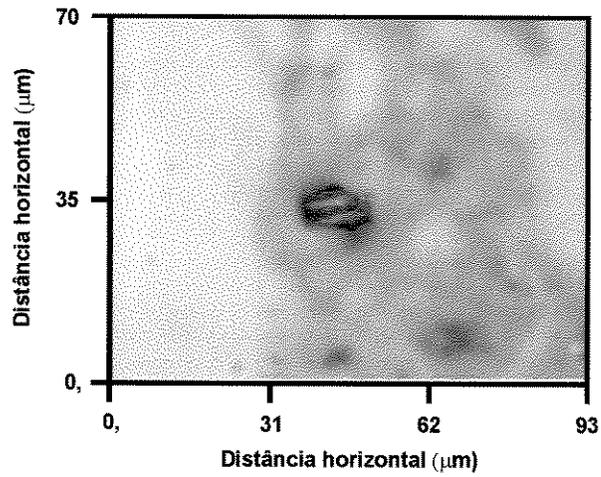


Figura 3.9 Imagem obtida por microscopia óptica de um cristal de carbono tipo diamante (dlc) crescido pelo processo eletroquímico. Eletrólito: metanol; tempo de crescimento: 30 min.; tensão entre eletrodos: 1500 V; temperatura: 60°C; ambiente: N₂.

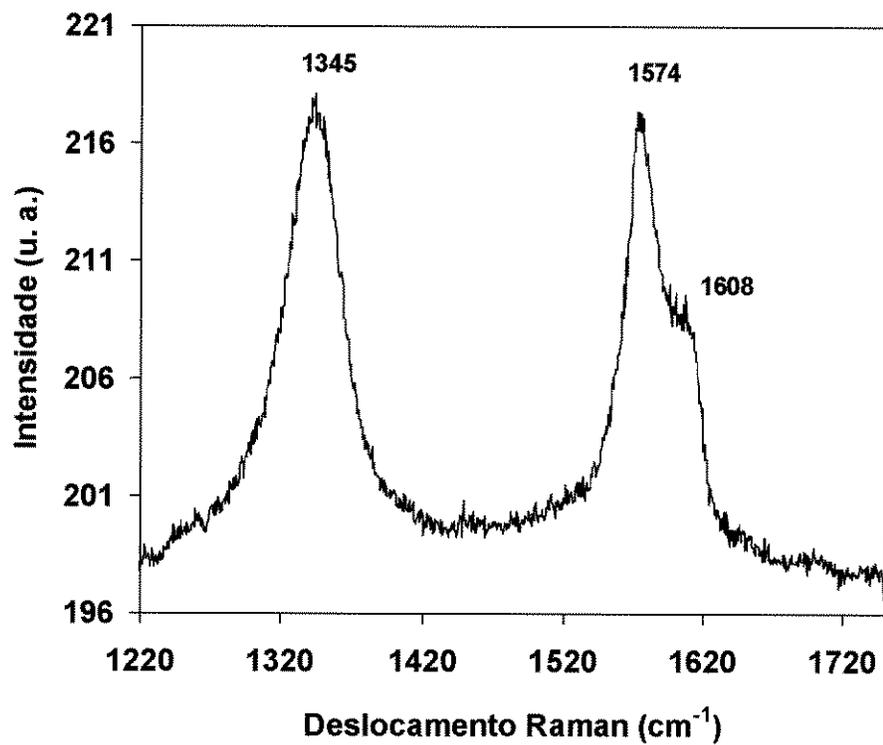


Figura 3.10 Espectro de espalhamento Raman com alta resolução espacial do dlc cristalino da figura 3.9

Acredita-se que as estruturas cristalinas são arrancadas do filme ao atingirem determinado tamanho, pela turbulência gerada durante o crescimento. Nas Figuras 3.11a e 3.11b podem ser visualizados cristais em amostras crescidas durante 30 minutos e 4 horas, respectivamente, onde é mostrado que as estruturas apresentam o mesmo tamanho, apesar dos tempos de crescimento diferentes.

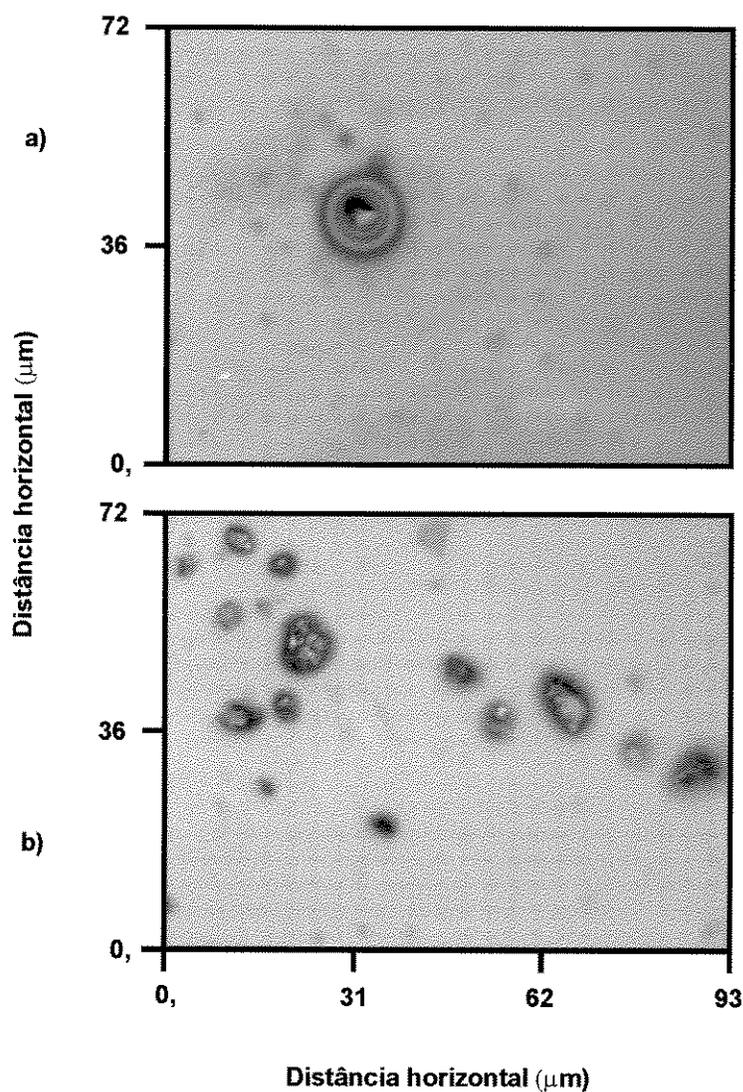


Figura 3.11 Micrografias obtidas por microscopia óptica de estruturas cristalinas crescidas pelo processo eletroquímico sob altas taxas de evaporação. Temperatura de crescimento: 62°C; tensão entre eletrodos: 1500V; eletrólito: metanol; ambiente: N₂. **a)** Filme crescido durante 30 min. **b)** Filme crescido durante 4 hs

A Figura 3.12 apresenta um cristal de diamante com facetamento (111) e diâmetro aproximado de 5 μm .

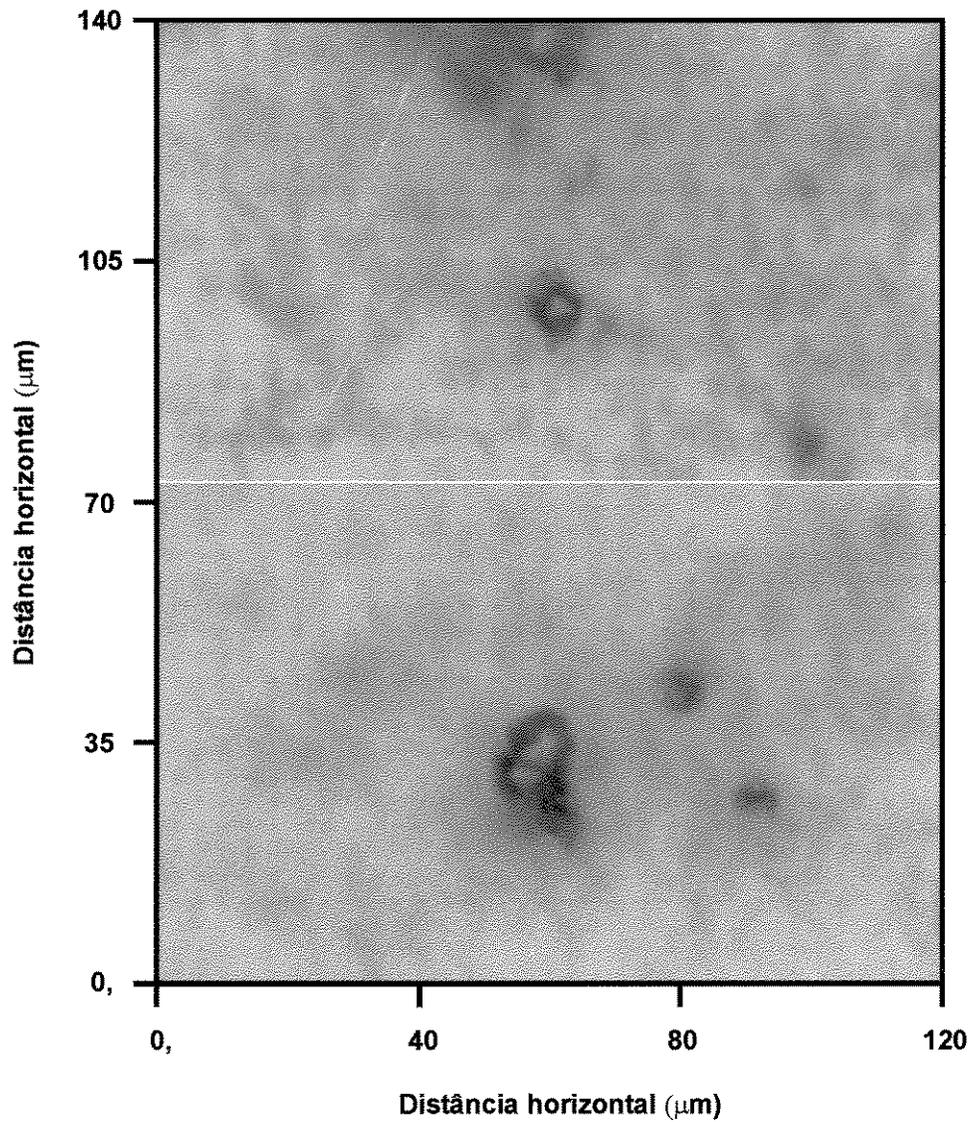


Figura 3.12 Imagem obtida por microscopia óptica de cristais de diamante crescidos pelo processo eletroquímico. Eletrólito: metanol; temperatura: 60°C; tensão entre eletrodos: 1000V; tempo de crescimento: 2,5 hs; ambiente: N₂

Seu espectro de espalhamento Raman, mostrado na Figura 3.13, apresenta prova indiscutível de sua composição e cristalinidade.

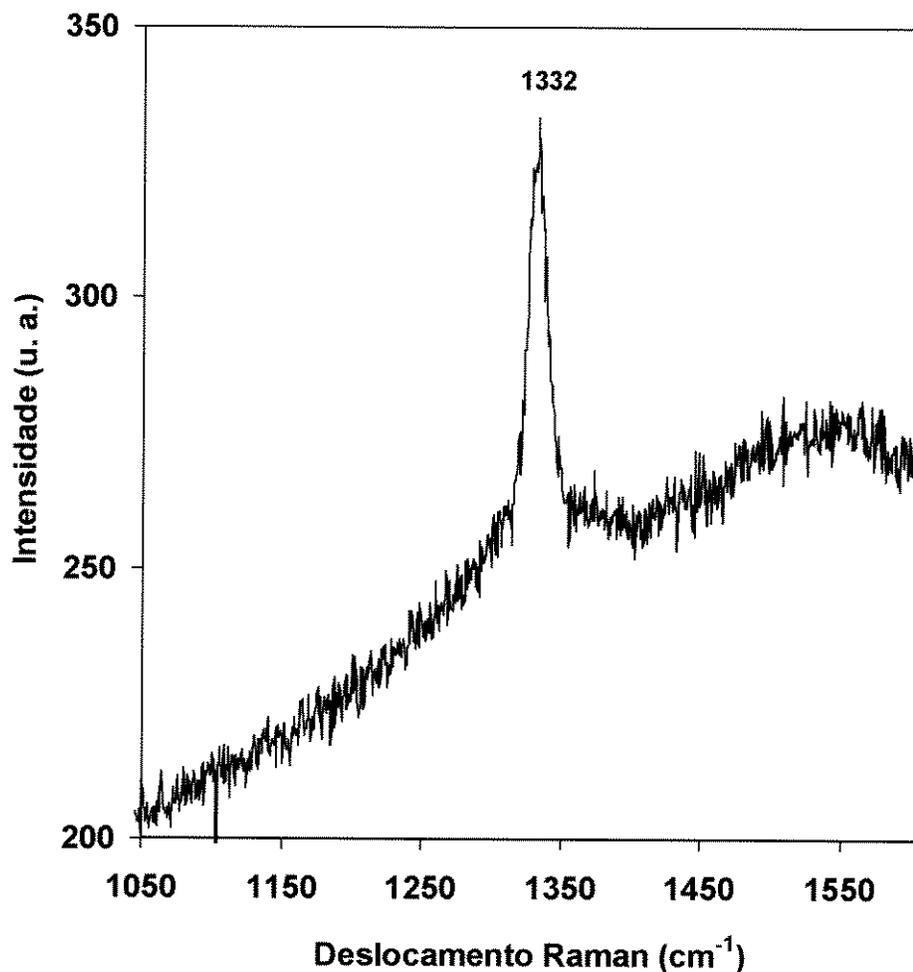


Figura 3.13 Espectro de espalhamento Raman com alta resolução espacial do cristal de diamante com facetamento (111), ilustrado na figura 3.12

O pico centrado em 1332 cm^{-1} , com largura a meia altura de 12 cm^{-1} , mostra tratar-se de um cristal de diamante com pureza elevada. Este cristal foi observado em uma amostra crescida durante 2,5 horas. Inicialmente esta amostra era composta por uma “colônia” de cristais de diamante coalescidos, com diâmetro aproximado de $50\text{ }\mu\text{m}$. Esta “colônia” apresentava cristais com facetamentos (111) e (100), observados em microscópio óptico,

que foram danificados e quase totalmente perdidos durante a manipulação, anteriormente a sua caracterização, infelizmente. As estruturas cristalinas crescidas foram observadas prioritariamente próximas à borda inferior do substrato imerso no eletrólito. Entretanto, cristais de grafite e dlc também foram observados na parte do substrato de silício não imersa no líquido, preferencialmente próxima à região onde o substrato é preso ao suporte de grafite por uma presilha de aço inox, Figuras 2.2 e 2.4. Foi observado que em condições de crescimento onde há altas taxas de evaporação, um filme capilar composto pelo eletrólito condensado se forma sobre esta região. A espessura deste filme capilar e sua forma são limitados pelo fluxo turbulento de nitrogênio no interior da cuba, que se faz necessário sob estas condições de crescimento, conforme descrito no Capítulo 2, seção 3. A Figura 3.14 apresenta uma quarta estrutura cristalina ainda não identificada.

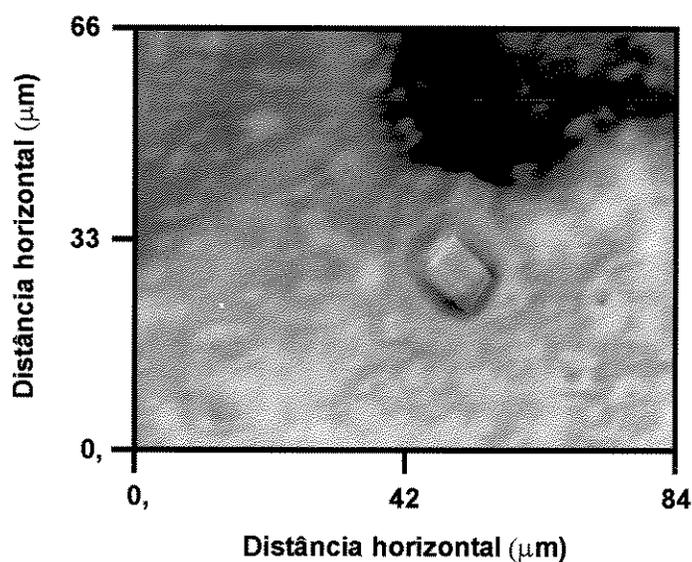


Figura 3.14 Imagem obtida por microscopia óptica de uma estrutura cristalina crescida pelo processo eletroquímico. Eletrólito: metanol; tensão entre eletrodos: 1500V; temperatura 62°C; tempo de crescimento: 7hs; ambiente: N₂

Esta amostra foi crescida em condições experimentais pouco diferentes das anteriores. Foi utilizado como eletrólito metanol grau PA de qualidade inferior. Este eletrólito possuía uma condutividade 3 vezes maior que o eletrólito de alta qualidade, provavelmente devido

a impurezas contidas em sua composição. O espectro vibracional da estrutura cristalina, apresentado na Figura 3.15 mostra um pronunciado pico em 1069 cm^{-1} e um pequeno pico em 1387 cm^{-1} . O espectro mostra também dois picos de banda larga centrados em 1369 cm^{-1} e 1610 cm^{-1} , que podem ser associados ao dlc.

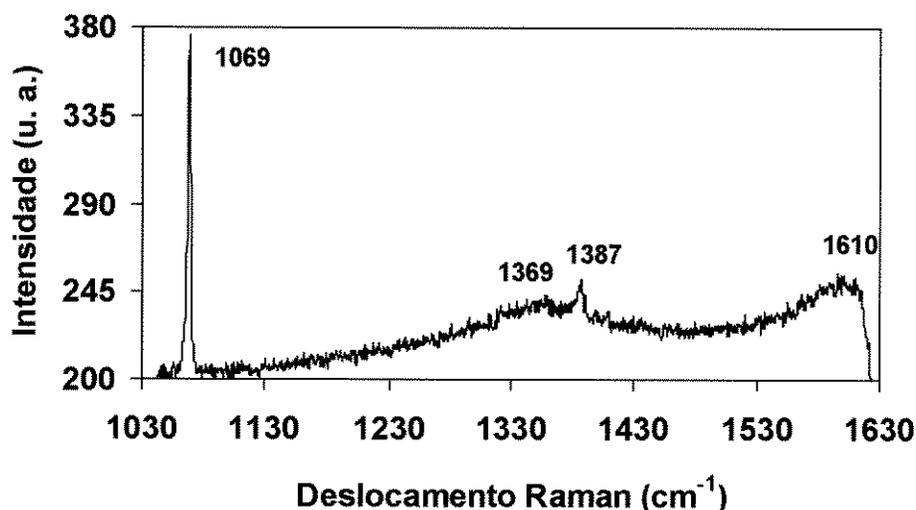


Figura 3.15 Espectro de espalhamento Raman com alta resolução espacial do Cristal Ilustrado na Figura 3.14

A Figura 3.16 ilustra o local onde foi mecanicamente arrancado um dos referidos cristais. Nota-se que estes cristais são crescidos sobre uma região de aspecto amorfo. A Figura 3.17 mostra o espectro de espalhamento Raman deste local, que apresenta 2 picos de banda larga centrados em 1367 cm^{-1} e 1608 cm^{-1} , semelhantes aos da Figura 3.15 e relacionados a um filme de dlc. A análise destes dados mostra que os cristais nuclearam e cresceram sobre dlc e que os picos em 1069 cm^{-1} e 1387 cm^{-1} estão diretamente relacionados às ainda desconhecidas estruturas cristalinas crescidas. As análises das áreas sobre as quais cresceram diamante, grafite e dlc cristalino, revelaram que são compostas por dlc amorfo, com espectros semelhantes ao da Figura 3.17. A literatura relata que supostos filmes de dlc crescidos sobre silício por um processo eletroquímico semelhante

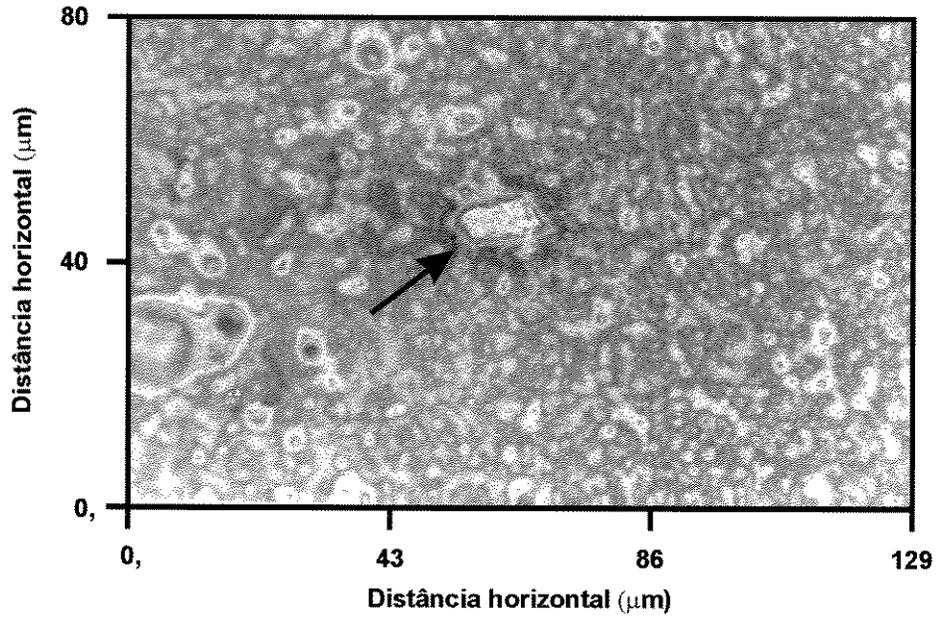


Figura 3.16 Micrografia obtida por microscopia óptica de um filme crescido pelo processo eletroquímico. A seta indica a região de aspecto amorfo de onde foi arrancado um cristal, como o ilustrado na figura 3.14

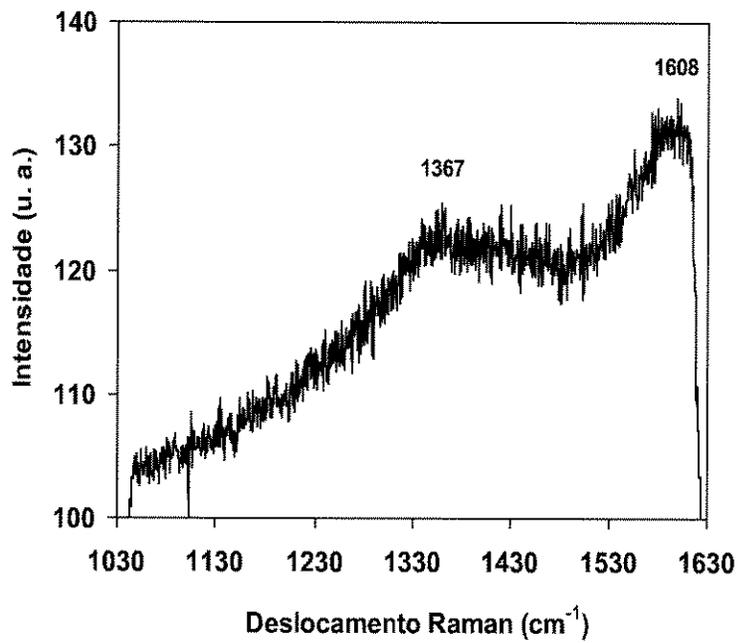


Figura 3.17 Espectro de espalhamento Raman com alta resolução espacial referente à estrutura de aspecto amorfo ilustrada na figura 3.16

ao utilizado neste trabalho, foram responsáveis por altas densidades de nucleação em filmes de diamante crescidos pela técnica HFCVD^[7]. Os filmes de diamante mostraram densidades de nucleação da ordem de 10^7 cm^{-2} , a mesma obtida com o uso do polimento do substrato com pasta de diamante. Todos estes dados são evidências concretas que o dlc observado tem um papel fundamental na nucleação das estruturas cristalinas crescidas por este processo eletroquímico.

Os mecanismos pelos quais são crescidas estruturas cristalinas do carbono são bastante complexos. Acredita-se que sejam uma combinação de fenômenos químicos e hidrodinâmicos. As reações químicas, os compostos e radicais produzidos e seu efeito sobre o crescimento das estruturas cristalinas e amorfas encontradas nos filmes, revelam-se ainda desconhecidos. Entretanto pode ser observado que somente em condições onde existiram altas taxas de evaporação do eletrólito foi possível o crescimento de estruturas cristalinas. Nestas condições bolhas são formadas, crescem e se desprendem do substrato. Na região próxima ao substrato cargas iônicas se acumulam devido ao potencial aplicado, gerando um campo elétrico da ordem de $10^8 \text{ V/m}^{[1]}$. As bolhas geradas nesta região, em um momento inicial de sua formação e crescimento, sofrem a ação deste campo elétrico sendo possível que o vapor contido na bolha se dissocie e seja responsável pelo crescimento das estruturas cristalinas. Esta hipótese sobre o crescimento de estruturas cristalinas é apresentada detalhadamente no terceiro capítulo desta tese. Observou-se também que estas estruturas foram nucleadas e crescidas somente em limitadas regiões, nas quais um filme de dlc de aspecto amorfo existia. Preferencialmente, um filme amorfo, o qual existem evidências que seja polimérico, cresce sobre o substrato competindo com a formação do dlc responsável pela nucleação.

O processo eletroquímico descrito, especialmente nas condições experimentais onde ocorre o crescimento de estruturas cristalinas, necessita de maior desenvolvimento. Em condições de operação exatamente iguais foi observado o crescimento de estruturas cristalinas diferentes. Isto revela que variações diminutas nas condições experimentais, ou

algum parâmetro do crescimento ainda não identificado, podem provocar esta instabilidade. No entanto, como será mostrado na hipótese sobre o crescimento destes cristais, os parâmetros experimentais que influem na formação e crescimento de bolhas sobre a superfície de deposição, e nas características do campo elétrico gerado pelas cargas iônicas acumuladas nesta superfície, tem grande influência no resultado dos crescimentos.

3. Referências bibliográficas

- [1] Oldham K. and Myland J., *Fundamentals of Electrochemical Science*, Academic-Press, Toronto, (1994).
- [2] Namba Y., *J. Vac. Sci Technol.*, **A10**, (1992), 3368.
- [3] Wang H., Shen M., Ning Z., Ye C., Cao C., Dang H. and Zhu H., *Appl. Phys. Lett.* **69**, (1996), (8),1074.
- [4] Novikov V. and Dymont V., *Appl. Phys. Lett.* **70**, (1997), (2), 200.
- [5] Tuinstra F., and Koenig J. L., *J. Chem. Phys.* **53**, (1970), 1126.
- [6] Nemanich R. J. and Solin S. A., *Phys. Rev. B* **20**, (1979), 392.
- [7] Shen M., Wang H., Ning Z., Ye C., Gan Z., Ren Z, *J. Mater. Sci. Lett.* **16**, (1997), 301.

Capítulo IV

Hipótese sobre o Mecanismo de Crescimento Metaestável dos Cristais de Diamante e DLC pela Técnica de Eletrodeposição

1. Introdução

O estudo sobre deposição de carbono em suas diversas formas alotrópicas, principalmente diamante, ganhou impulso e notoriedade desde a descoberta da importância do hidrogênio na deposição a partir do vapor^[1]. Entretanto, trabalhos publicados anteriormente, durante a década de 60 e 70^[2, 3], demonstraram que seria possível depositar em uma superfície formas metaestáveis do carbono sob níveis elevados de supersaturação. Além disso, nestas condições, a influência da ação orientadora do substrato na formação de uma nova fase deixa de ser significativa, podendo assim ser possível a cristalização de diamante sobre outros tipos de materiais como o silício, por exemplo. O crescimento de estruturas cristalinas só se verifica quando há altas taxas de evaporação do eletrólito na câmara. O borbulhamento do eletrólito no eletrodo de trabalho, conjuntamente com a alta polarização do mesmo, pode resultar em intensa variação do campo elétrico na superfície de deposição, agindo sobre o gás da bolha em seu momento inicial de formação e promovendo “pulsos de supersaturação” de carbono, hidrogênio, e outros radicais provenientes da decomposição do eletrólito na fase gasosa, que favorecem o crescimento de estruturas cristalinas.

2. Crescimento de fases metaestáveis do carbono por pulsos com altos níveis de supersaturação

A probabilidade que um núcleo supercrítico de diamante se forme sobre uma superfície de grafite é bastante pequena. A presença do grafite impede o futuro crescimento dos núcleos que porventura possam se formar. Isto se deve, principalmente, às forças de orientação da superfície dos núcleos de grafite. Desta forma, é necessária a supressão da formação do grafite durante o crescimento. Uma das formas de suprimir o grafite seria reduzir drasticamente a supersaturação de carbono, o que acarretaria numa taxa de crescimento extremamente baixa. Outra forma, seria a utilização de pulsos com níveis elevados de supersaturação durante o crescimento. Trabalhos publicados apresentaram prova experimental e teórica da possibilidade do crescimento de fases metaestáveis do carbono sob pulsos com elevados graus de supersaturação^[2,3].

Deryagin e Fedoseev, demonstraram experimentalmente que a cristalização de diamante a partir do vapor de metano era possível através de pulsos periódicos de supersaturação de carbono^[2]. Os pulsos de supersaturação foram produzidos através do aquecimento causado pela radiação pulsada de uma lâmpada de xenônio, focada sobre a superfície polida de um diamante natural em atmosfera de metano a 25 Torr. A duração dos pulsos de luz e os intervalos entre eles, foram ajustados através de um obturador. A largura dos pulsos e seus intervalos variaram de $5 \cdot 10^{-4}$ s a 10^{-1} s e $5 \cdot 10^{-2}$ s a $5 \cdot 10^{-1}$ s, respectivamente. A temperatura do substrato de diamante foi mantida entre 1173 K e 1373 K e a temperatura de sua superfície atingia 2273 K durante o pulso. As condições de crescimento, principalmente a largura e frequência dos pulsos, tiveram grande influência sobre a qualidade do material depositado. A análise e caracterização por difração de elétrons e microscopia de varredura, mostrou que foi possível crescer camadas epitaxiais de diamante sobre o substrato a uma taxa máxima de 0,5 $\mu\text{m}/\text{hora}$. No momento dos pulsos de supersaturação do carbono ambas as fases diamante e grafite podem crescer. No

entanto, durante os intervalos entre pulsos os núcleos de grafite recém formados são mais instáveis que os núcleos de diamante na presença dos radicais gerados pelo processo, tais como hidrogênio atômico e carboxilas, sendo então regaseificados.

No processo CVD habitual, entre a superfície de deposição e os gases reagentes, existe uma camada de difusão formada por subprodutos da deposição do diamante, tal qual o grafite regaseificado sob a forma de hidrocarbonetos ativados ou não. Esta camada de difusão age como uma barreira para os gases reagentes (hidrogênio atômico, principalmente), afetando drasticamente a eficiência do processo, reduzindo a densidade de nucleação e a taxa de crescimento^[4]. Uma das soluções para este problema seria aumentar a taxa de difusão das espécies ativadas, causando uma perturbação nesta região de difusão, exatamente como a radiação pulsada o faz, gerando os pulsos de supersaturação das espécies químicas precursoras do diamante, como descrito acima. No processo CVD habitual, uma baixa concentração de um gás de carbono (geralmente hidrocarboneto) em hidrogênio se faz necessária para minimizar os efeitos da região de difusão, acarretando em taxas de crescimento baixas, da ordem de 1 $\mu\text{m/h}$ para o CVD assistido por filamento quente. Na experiência de pulsos de supersaturação, além da taxa de crescimento máxima dos filmes de 0,5 $\mu\text{m/h}$, foi observado o crescimento de pontas (“whiskers”) de diamante a uma taxa de 1 mm/h, com uma concentração de carbono muito maior que a utilizada normalmente no processo CVD.

Fedoseev e outros apresentaram resultados teóricos e experimentais provando que é possível o crescimento de formas metaestáveis do carbono sob altos graus de supersaturação de carbono^[3]. Estendendo a teoria termodinâmica da nucleação para regiões onde altos graus de supersaturação ocorrem, foi demonstrado que fases metaestáveis de um sistema poderiam ser crescidas a partir do vapor. Duas experiências, fazendo uso de técnicas distintas, foram realizadas para gerar pulsos com altos níveis de supersaturação de carbono. Descargas elétricas com energia de 300 J em vapor de diferentes hidrocarbonetos e radiação por laser IR-CW focalizado na trajetória onde foram gotejados hidrocarbonetos. A análise e caracterização por difração de elétrons, difração de

raios-X e microscopia de varredura do pó resultante de ambas as experiências, mostrou que foram produzidas partículas de grafite, diamante e dlc, com diâmetro máximo de 20 μm .

3. Modelo de funcionamento · “A Hipótese das Bolhas”

A teoria eletroquímica, mais especificamente o modelo de Gouy-Chapman-Stern, prevê que durante um processo eletroquímico há a formação de um filme de cargas na interface dos eletrodos^[5]. Este desvio da condição de eletroneutralidade do eletrólito ocorre em uma região de 10 a 20 nm de espessura em torno dos eletrodos. Campos elétricos da ordem de 10^8 V/m são previstos pelo modelo, decaindo rapidamente a zero dentro desta região. O modelo mostra que as cargas guardam uma distância da ordem de 1 nm da superfície dos eletrodos, onde a densidade de cargas é zero e o campo elétrico é uniforme e o mais intenso possível. A Figura 4.1 mostra o campo elétrico e a densidade de cargas próximo ao cátodo.

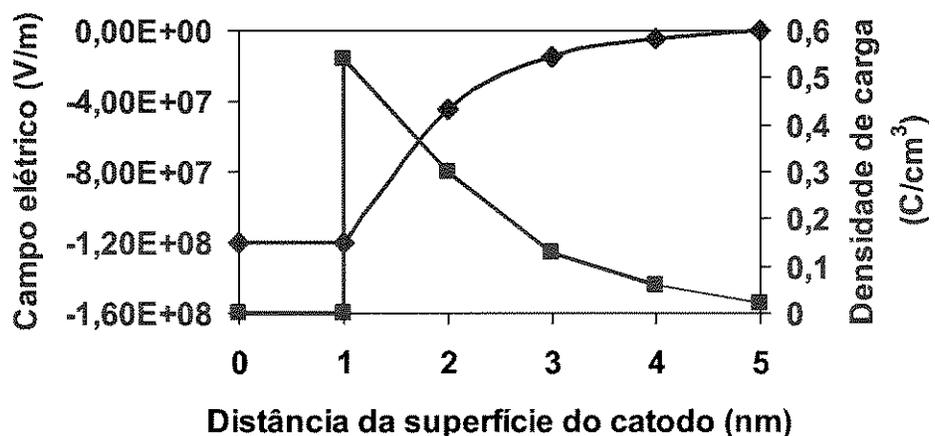


Figura 4.1 Curvas de campo elétrico e densidade de carga na superfície do cátodo (eletrodo de trabalho) em uma cela eletrolítica com solução aquosa de até 100 moles/m³

Esta figura somente ilustra o que ocorre na região próxima aos eletrodos, onde uma dupla camada de cargas se forma, não contendo dados reais das experiências realizadas neste

trabalho. A espessura X_0 desta região depende principalmente do meio onde se encontram as cargas iônicas. Em experiências eletroquímicas usuais, a água é utilizada como solvente. Neste caso, para concentrações menores que 100 moles/m^3 , X_0 é pouco menor que 1 nm . A espessura X_0 , para moléculas de solvente pequenas, pode ser considerada aproximadamente da mesma ordem que o diâmetro destas moléculas. O campo elétrico próximo aos eletrodos varia de acordo com as condições experimentais, tais como concentração de cargas, potencial aplicado e eletrólito utilizado.

Durante os crescimentos onde há altas taxas de evaporação, é observado o borbulhamento do eletrólito na região em torno dos eletrodos. Bolhas nascem, crescem e se desprendem do substrato, causando agitação no eletrólito. Em um instante inicial de sua formação, os gases formados sofrem a ação do campo elétrico descrito e durante um breve instante existem condições para que as moléculas se dissociem e a deposição ocorra sobre o substrato. Após o estágio inicial de nucleação, a bolha cresce e o campo elétrico sobre a superfície de deposição decai rapidamente a zero, até que esta se desprenda do substrato, ou seja, a densidade de carga decai rapidamente. Este processo é ilustrado pela Figura 4.2. A variação intensa do campo elétrico, poderia gerar níveis elevados de supersaturação de carbono e outros radicais precursores em uma pequena área sobre a superfície de deposição. A repetição deste processo pelo intenso borbulhamento do eletrólito, gerariam pulsos periódicos de supersaturação, criando condições favoráveis para o crescimento metaestável de estruturas cristalinas do carbono na fase gasosa. Os trabalhos relatados na literatura e descritos anteriormente, demonstram teórica e experimentalmente que é possível a deposição de fases instáveis do carbono, tais como diamante e dlc, através de pulsos periódicos com altos níveis de supersaturação, a partir da fase de vapor. Também foi relatado que a duração e a frequência dos pulsos tem grande influência sobre o crescimento^[2, 3]. Estima-se que durante os crescimentos por eletrólise, a duração do pulso seja proporcional ao tempo de nucleação da bolha de gás sobre a superfície de deposição e o tempo entre pulsos dependente da probabilidade de uma bolha surgir sobre esta superfície.

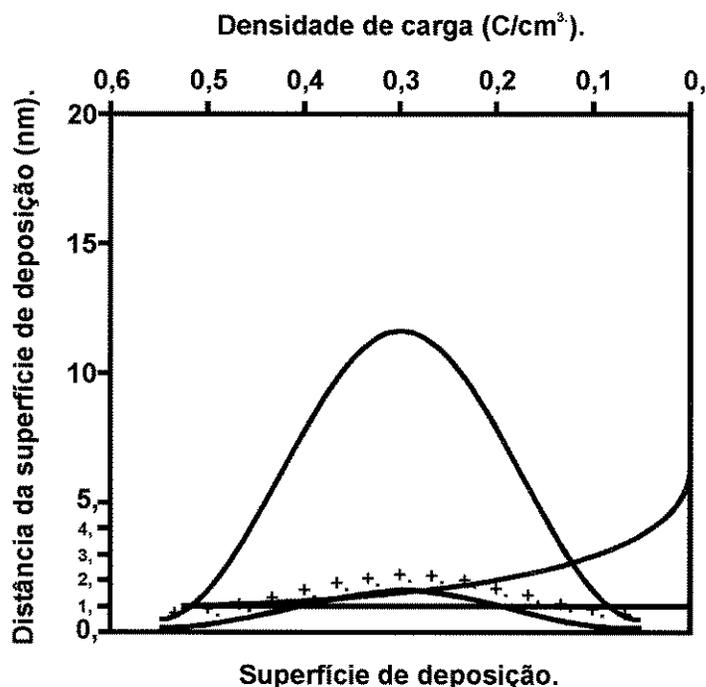


Figura 4.2 Nucleação e crescimento de uma bolha na superfície de deposição sobreposta à curva da densidade de carga pela distância a esta superfície

A probabilidade de uma bolha surgir em uma superfície imersa num líquido, é dada pela seguinte equação:

$$W \approx \text{Exp}\{A\alpha_{\text{eff}}^3\} \quad e$$

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha_0 \left[\frac{1}{2}(1 - \cos\theta) \right]^{2/3} (2 + \cos\theta)^{1/3},$$

onde θ é o ângulo entre a bolha e a superfície onde ela está se formando, α_0 é a tensão superficial de uma bolha flutuando no líquido, α_{eff} é a tensão superficial de uma bolha devido ao seu crescimento sobre uma superfície e A é uma constante à uma dada temperatura fixa. A tensão superficial depende principalmente da temperatura e das cargas na superfície da bolha, causando grande efeito sobre a probabilidade W . Isto mostra que o tempo entre pulsos é sensível às variações nas condições de crescimento. Além das condições hidrodinâmicas, outros fatores poderiam influenciar o resultado dos

crescimentos, tais como as espécies químicas, a distribuição de cargas e conseqüentemente o campo elétrico na região próxima ao substrato.

Esta hipótese sobre o crescimento metaestável de cristais de diamante e dlc pelo processo eletroquímico descrito, mostra que pulsos de supersaturação de carbono seriam os responsáveis pelo crescimento. Estes pulsos seriam gerados pela variação do campo elétrico durante a nucleação de bolhas de gás provenientes do eletrólito, as quais se dissociariam e produziriam as espécies químicas que atuariam na deposição. A hipótese também mostra que pequenas variações nas condições experimentais poderiam causar grande influência no crescimento destes cristais, o que explicaria as diferentes formas alotrópicas do carbono observadas em amostras crescidas sob as mesmas condições experimentais.

4. Referências bibliográficas

- [1] Chiang Y, Birnie III D., Kingery W., Physical Ceramics, Wiley-MIT, New York, (1997).
- [2] Deryagin B. V. and Fedoseev D. V., Dokl. Akad. Nauk SSSR **213**, (1973), 1304.
- [3] Fedoseev D., Deryagin B., Varshavskaya I., Lavrent'ev A. and Matveev V., Zh. Eksp. Fiz. **80**, (1981), 413.
- [4] Setaka Nobuo, Synthetic Diamond. Emerging CVD Science and Technology, **4**, Editors: Spear K. E. & Dismukes J. P., John Wiley and Sons Inc, (1994).
- [5] Oldham K. and Myland J., Fundamentals of Electrochemical Science, Academic-Press, Toronto, (1994).

Capítulo V

Considerações Finais

Os filmes crescidos no reator eletroquímico desenvolvido neste trabalho apresentam como componente principal uma estrutura amorfa polimérica. O crescimento desta estrutura amorfa foi observada em todas as condições experimentais, especialmente em amostras expostas ao oxigênio reativo atmosférico durante o crescimento. As análises Raman com alta resolução espacial das amostras revelaram que estas são bastante heterogêneas quanto ao material que as constitui, resultado contrário ao encontrado na literatura, tendo sido relatado que estes filmes são constituídos homogeneamente por dlc amorfo. Os cristais de diamante, grafite e dlc foram obtidos somente em condições experimentais onde ocorreram altas taxas de evaporação e o borbulhamento do eletrólito. Apenas com a utilização de metanol e em atmosfera de nitrogênio estes cristais puderam ser crescidos. Existem evidências experimentais que o dlc amorfo, observado apenas em algumas pequenas regiões do filme, é um dos responsáveis pela nucleação dos cristais de diamante, dlc e grafite durante o processo eletroquímico. Aparentemente o filme polimérico compete com o dlc amorfo durante o crescimento. Foi apresentada uma hipótese sobre o mecanismo de crescimento de estruturas cristalinas do carbono. Esta hipótese mostra que a ebulição do eletrólito e o gigantesco gradiente de campo elétrico presente em uma estreita região muito próxima da superfície de deposição, geram pulsos periódicos de supersaturação de carbono, responsáveis pelo crescimento das estruturas cristalinas observadas. A hipótese também indica que o crescimento dos cristais depende de um rigoroso controle das condições experimentais.

Como sugestões para futuros trabalhos é necessário melhorar o sistema de crescimento eletroquímico reduzindo seu tamanho e complexidade, de forma a minimizar contaminações e obter um maior controle sobre as condições experimentais. Desta forma será possível identificar quais contaminantes e condições de crescimento que favorecem a formação das estruturas observadas neste trabalho. Otimizar as condições de crescimento de tal forma a priorizar a formação do dlc amorfo, responsável pela nucleação de cristais de diamante e dlc. Estender este trabalho tanto no entendimento das reações envolvidas, através da caracterização espectroscópica *in-situ*, quanto seu modelamento físico-matemático.