

Ampl.
maio.

700

Co-orientador Prof. Dr. Ioshiaki Doi

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Campinas como requisito parcial para a obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Elétrica.”

FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

dezembro 1994

Este exemplar corresponde à edição final da tese
defendida por JUAN CARLOS B. SICOEN
_____ pela Comissão
Juizadora em 14 / 12 / 94
[Assinatura]
Orientador



Resumo

O diamante possui um conjunto único de propriedades desejáveis para uma grande variedade de aplicações na eletrônica, óptica, química, mecânica, etc.

O potencial de aplicações possíveis do diamante tem aumentado consideravelmente devido ao desenvolvimento de técnicas para a síntese de filmes cristalinos de diamante a baixas pressões a partir de misturas de gases com metano, acetileno, e outros hidrocarbonetos.

Para poder atingir toda a potencialidade do diamante é preciso entre outras coisas, obter o crescimento dos cristais de diamante sobre diferentes tipos de substrato de uma maneira economicamente viável. Este trabalho resume nossos resultados experimentais no crescimento de filmes de diamante sobre substratos de safira, empregando comparativamente como fonte de carbono tanto o metano quanto misturas de etanol e acetona. A técnica de crescimento utilizada foi o método da deposição química a partir da fase de vapor assistida por filamento quente(HFCVD).

Foram encontradas condições de crescimento de filmes de diamante sobre safira, pressão de 100 a 120 Torr, temperatura do substrato de 500 a 650°C e fluxo do gás reagente entre 150 e 200 cm³/min,

obtendo-se filmes de diversas morfologias. Os filmes foram caracterizados quanto à morfologia da superfície pela Microscopia de Força atômica e quanto à sua natureza química pela espectroscopia Raman.

Agradecimentos

Aos meus pais Sr. Juan Rafael e Sra. Romilia pelo seu apoio de toda uma vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Vitor Baranauskas pelo seu constante apoio ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ioshiaki Doi pela ajuda ao longo do trabalho experimental e durante a análise dos dados, assim como nos momentos de redação deste trabalho.

Ao Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi e demais pesquisadores do INPE pela orientação técnica no reator de CVD e no crescimento de diamante.

A minha colega e amiga Margareth Kazuyo Kobayashi Dias Franco, pelas muitas horas de ajuda no crescimento dos filmes e na troca de idéias muito importantes.

Aos meus colegas e amigos o Prof. Nivaldo Parizotto e Dahge Chiadin Chang pela ajuda com as imagens do microscópio de força atômica.

Aos meus amigos Marcelo, Ilka e Wilfredo pelo seu apoio de todos os dias.

Ao CNPq e à CAPES pelo seu apoio financeiro para a

realização desta tese.

À Prof. Dra. Vêlia Lemos Crivelente do Instituto de Física Gleg Wathaguin e ao estudante Alfredo Rodrigues Vaz pelas medidas dos espectros Raman.

À Sra. Rita Helena B. Jacon da Faculdade de Engenharia Mecânica pelas medidas com o Microscópio Eletrônico de Varredura.

Ao prof. Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz pela ajuda nos crescimentos dos filmes e pelas sugestões tão valiosas.

Dedico este trabalho à Stephanie.

Semper honore meo celebrabere

Caro colega e amigo César Augusto Rosales Córdoba:

“Apesar de tua ausência nesta dimensão, continuas
presente nos nossos corações.”

O SENHOR é o meu pastor: nada me faltará.

Deitar-me faz em verdes pastos, guia-me mansamente a águas tranqüilas.

Refrigera a minha alma; guia-me pelas veredas da justiça, por amor do seu nome

Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temeria mal algum, porque tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam.

Preparas uma mesa perante mim na presença dos meus inimigos, unges a minha cabeça com óleo, o meu cálice transborda.

Certamente que a bondade e a misericórdia me seguirão todos os dias de minha vida: e habitarei na casa do Senhor por longos dias.

Salmo 23

Conteúdo

RESUMO	i
AGRADECIMENTOS	iii
Semper honore meo celebrabere	vi
CONTEÚDO	viii
1 Introdução	1
2 Síntese e Propriedades do Diamante	7
2.1 Síntese do diamante	7
2.2 Propriedades do Diamante	10
2.2.1 Propriedades cristalinas	10
2.2.2 Propriedades térmicas	13
2.2.3 Propriedades elétricas.	15
2.2.4 Propriedades mecânicas	17
2.3 Deposição química a partir da fase de vapor assistida por filamento quente, HFCVD.	20
2.3.1 Dissociação dos gases	24
2.3.2 Temperatura do filamento	26
2.3.3 Distância entre filamento e substrato	27
2.3.4 A Nucleação e o Crescimento do Diamante .	27

3	Procedimento Experimental.	29
4	Resultados e Discussões.	35
4.1	Filmes de diamante crescidos sobre safira a partir de uma mistura de etanol e acetona	35
4.2	Filmes de diamante crescidos sobre safira a partir de uma mistura de gás metano e hidrogênio.	52
5	Conclusões	67
	BIBLIOGRAFIA	69

Capítulo 1

Introdução

Os avanços da tecnologia dependem em grande medida da disponibilidade dos materiais com que os dispositivos de alta tecnologia possam ser feitos. Isto é certo especialmente no caso do diamante, onde as suas inigualáveis propriedades físico-químicas podem ser úteis para um grande número de aplicações em materiais de tecnologia avançada como por exemplo: os revestimentos de diamante para as lentes dos lasers, novas ferramentas de corte recobertas com diamante, dispositivos semicondutores, etc [1].

Novas aplicações que requerem materiais avançados tem agora o diamante em perspectiva pois suas propriedades encontram-se nos extremos da escala. Por exemplo o diamante (i) é o material mais duro que se conhece, (ii) é resistente aos ácidos, bases, ao calor e à radiação, (iii) é um bom isolante elétrico, mas pode ser dopado, para produzir semicondutores tipo n ou tipo p, (iv) é transparente à radiação desde o visível à infra-vermelho que apresenta um grande interesse para aplicações ópticas como por exemplo na cobertura de janelas e lentes; (v) possui a mais alta condutividade térmica

Tabela 1.1: Algumas possíveis aplicações do diamante.

Propriedades	Possíveis aplicações
Material mais duro	Recobrimentos para ferramentas de corte
Coeficiente de atrito baixo	Recobrimentos auto-lubrificantes
Alta condutividade térmica	Sorvedouros de calor para dispositivos eletrônicos
Resistência ao calor	Recobrimentos para mancais
Alto módulo de elasticidade e baixa expansão térmica	Diafragmas de alto-falantes
Inerte do ponto de vista químico	Recobrimentos protetores para reatores químicos e nucleares
Biocompatibilidade biológica do carbono	Recobrimento de próteses articulares, dentes e biosensores
Resistência à radiação (raios x, ultravioleta, raios γ)	Dispositivos de microondas de alta potência
Transparente na região visível e infra vermelho	Janelas e materiais para lentes

que qualquer outro material à temperatura ambiente, o que faz dos filmes de diamante dispositivos ideais para a extração do calor em altas temperaturas. A tabela 1.1 apresenta algumas das possíveis aplicações do diamante de acordo com as suas propriedades [1, 2].

O diamante apresenta ainda alta mobilidade das lacunas e dos elétrons, larga banda proibida e potencial de ruptura elevado, sendo portanto um material apropriado ao desenvolvimento de elementos semicondutores para dispositivos eletrônicos de alta potência/frequência

que poderão ser usados em ambientes que requerem temperatura elevada, sejam quimicamente severos e/ou sejam submetidos à radiação. Tais dispositivos seriam um complemento à presente tecnologia de silício (Si) e de arseneto de gálio (GaAs).

Não obstante todas estas incríveis propriedades do diamante e de suas vantagens sobre outros materiais, para poder atingir as aplicações mencionadas nos parágrafos anteriores e a sua possível comercialização, é preciso ainda aprimorar a tecnologia do crescimento dos filmes de diamante em itens tais como em:

- (i) redução das temperaturas do substrato,
- (ii) controle das taxas de crescimento,
- (iii) deposição e melhoramento da adesão em diferentes substratos,
- (iv) densidade uniforme em substratos ou materiais com formas irregulares,
- (v) melhoria dos contatos elétricos,
- (vi) controle de densidade de defeitos,
- (vii) crescimento heteroepitaxial de filmes monocristalinos,
- (viii) incremento nas taxas de crescimento e
- (ix) eliminação da co-deposição de fases secundárias como grafite e carbonos amorfos.

O relacionamento entre os mecanismos de nucleação e crescimento com as taxas de crescimento dos filmes de diamante, a morfologia, os tipos de defeitos, as concentrações e a química dos plasmas poderão ajudar na solução dos problemas anteriormente mencionados assim

como também poderão fornecer as diretrizes adequadas para obter os progressos que a tecnologia necessita para a utilização completa e eficiente das propriedades singulares do diamante.

Nos últimos anos tem sido feito um considerável esforço para o crescimento de filmes de diamante cristalino em uma grande variedade de substratos[3, 4, 5]. Este trabalho também se enquadra dentro deste contexto e tem como propósito o estudo de crescimento de filmes de diamante sobre substratos de safira, utilizando o método de deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente(HFCVD).

A safira ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, é um importante material cerâmico, com muitas e variadas aplicações [6, 7, 8]. Tem sido usado em eletrônica na fabricação de circuitos integrados, conhecida como a tecnologia de silício sobre safira(Silicon on Sapphire - SOS) [9]. A safira também é utilizada em dosímetros para radiação, isolante para reatores nucleares, etc. A estrutura cristalina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é do tipo corundum, com uma célula romboédrica (ou trigonal) contendo duas moléculas de Al_2O_3 (grupo espacial D_{3d}^6 ou $R\bar{3}C$). Existem diversas outras formas de estrutura cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10, 11, 12], mas as diferenças são mínimas a baixa temperatura. Segundo Wyckoff[12] temos para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $a = 3,56 \text{ \AA}$ e $\alpha = 55,333^\circ$. A estrutura do corundum pode ser vista também como uma célula hexagonal com seis moléculas de Al_2O_3 dispostas em camadas de átomos de Al e O em planos perpendiculares ao eixo c. Na tabela 1.2 listamos dados da estrutura cristalina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a alta e a baixa temperatura.

Tabela 1.2: Comparação da estrutura cristalina da α -Al₂O₃ a alta e baixa temperatura, grupo espacial R $\bar{3}$ C.

	Temperatura ambiente	Alta temperatura(2000°C)
Hexagonal		
a(Å)	4.762	4.849
c(Å)	12.896	13.136
c/a	2.727	2.709
Trigonal		
a(Å)	5.128	5.197
α	55.333°	55.615 °

A alta temperatura e perto do ponto de fusão de 2100°C, a α -Al₂O₃ conserva a mesma estrutura de rede, apresentando só uma expansão dos parâmetros de rede. Como a expansão da rede não é isotrópica, os parâmetros internos para Al e O assim como a razão c/a variam com a temperatura[11].

Quanto ao crescimento de diamante em safira, apesar de sua menção em algumas publicações[4, 13], não há informações precisas a este respeito, assim como dados e resultados do seu crescimento tais como dependências com a temperatura do substrato, pressão do reator, fluxo e composição dos gases, tempo de crescimento, etc. Este trabalho tem como propósito verificar a possibilidade de crescimento de diamante sobre a safira e estabelecer para este material os parâmetros de crescimento. Para alcançar estes objetivos foram estudados o crescimento de filmes de diamante em safira, usando duas fontes de hidrocarbonetos, a saber: (a) uma mistura de etanol

e acetona e (b) uma mistura de metano e hidrogênio. Os filmes obtidos foram caracterizados por Microscopia de Força Atômica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Raman. Baseados nos resultados desta caracterização, analisamos os efeitos da variação dos parâmetros de crescimento, i.e. pressão, temperatura e fluxo; e finalmente estudada a variação temporal no crescimento dos filmes policristalinos de diamante.

O trabalho está escrito em 5 capítulos, sendo este o de Introdução. No capítulo 2 são analisadas: (a) a importância do diamante devido às suas propriedades inigualáveis, fazendo-se uma descrição das suas possíveis aplicações em diversas áreas, e (b) a síntese do diamante, descrevendo-se o método de deposição química a partir da fase de vapor assistida por filamento quente (HFCVD), que foi o método usado no presente trabalho para a deposição dos filmes policristalinos de diamante. No capítulo 3 é descrito o procedimento experimental usado para a deposição dos filmes de diamante, assim como alguns dos problemas encontrados no processo. O capítulo 4 apresenta os resultados e discussões deste estudo mediante imagens feitas com a Microscopia de Força Atômica, SEM e espectro Raman. Este capítulo divide-se em duas partes: a primeira discute o crescimento de diamante com etanol e acetona e a segunda parte o crescimento com a mistura de metano e hidrogênio. E por final, no capítulo 5 as conclusões deste trabalho e sugestões sobre trabalhos futuros.

Capítulo 2

Síntese e Propriedades do Diamante

2.1 Síntese do diamante

A síntese do diamante tem sido uma busca incessante para os químicos desde que Lavoisier e Tennant demonstraram em 1772 que o diamante é uma forma cristalina formada inteiramente por átomos de carbono [3, 14]. Aparentemente a primeira vez em que se obteve sucesso em sua síntese foi no final do século passado (aprox. 1880) pelo químico escocês James Hannay. Foi aquecida uma mistura de parafina (fonte de carbono) e lítio (empregado como catalizador) em um barril de aço até a incandescência e Hannay obteve pequenas partículas de diamante provavelmente devido à combinação do hidrogênio da parafina com o lítio, fazendo com que o carbono atingisse altas condições de temperatura e pressão para que pudesse

se cristalizar em forma de diamante[2, 15].

Outros experimentos foram desenvolvidos, sempre a alta pressão devido ao fato de que o diamante é a forma mais densa do carbono. Em 1939 foi calculada por Leipunski, Rossini e Jessup [14] a estabilidade diamante/grafite . Os esforços que se seguiram estiveram direcionados na exploração de temperaturas e pressões nas quais o diamante apresenta estabilidade termodinâmica em relação ao grafite [14]. Em 1954, H.T. Hall e seus colaboradores na General Electric Company tiveram sucesso no desenvolvimento de um processo para síntese de diamantes industriais.[1, 14].

Ao mesmo tempo que eram desenvolvidas processos para síntese do diamante a altas pressões e altas temperaturas, foram desenvolvidas nos anos 40 e 50, técnicas para baixas pressões, ou seja na fase meta-estável. O programa de pesquisa mais significativo dessa época foi o desenvolvido por William Eversole na Union Carbide. Eversole desenvolveu um método de síntese de diamante com fins industriais, mediante a passagem de gás metano através de pó de diamante aquecido, processo conhecido como deposição química a partir da fase de vapor(em inglês: Chemical Vapor Deposition - CVD). Sem o conhecimento do trabalho de Eversole, uma vez que este foi conhecido somente anos mais tarde em 1962 [16], as pesquisas sobre a síntese do diamante a baixas pressões foram desenvolvidas nos anos 50 e 60, independentemente, nos Estados Unidos liderados por Angus na Case Western Reserve University [17] e na antiga União Soviética por Spitsyn, Deryagin e colaboradores no Instituto Físico-Químico de Moscou [18].

Estes grupos mostraram a importância do uso do hidrogênio atômico para supressão da deposição da camada grafítica [14, 19], assim como do seu uso para incrementar a taxa de nucleação e crescimento do diamante sobre substratos diferentes do diamante [2, 3]. No início da década de 1980 um grupo japonês, liderado por Matsumoto e Kamo do NIRIM (National Institute for Research in Inorganic Materials), fez uma série de publicações, descrevendo detalhes dos diversos métodos de deposição de filmes de diamante por CVD, incluindo filamento quente e plasmas de micro-ondas, sobre substratos diferentes do diamante com taxas de crescimento de valor comercial significativo [20, 21, 22]. Filmes policristalinos de diamante podem atualmente serem crescidos pelo método de deposição química numa variedade de substratos tais como silício, carbetos de titânio, dióxido de silício, alumina e safira entre outros [3, 4, 13, 14].

Desde então várias técnicas para o crescimento de filmes de diamante a baixas pressões foram desenvolvidas com sucesso, por exemplo CVD assistido por plasma de microondas (MPECVD) [2]. Segundo *Zhu et al* [3] essas técnicas podem ser classificadas em: (a) Deposição química a partir da fase de vapor assistida por filamento quente: HFCVD; (b) Deposição química a partir da fase de vapor assistida por plasma de alta frequência; (c) Deposição química a partir da fase de vapor assistida por arco elétrico de corrente contínua; (d) Chama de combustão e (e) Híbridos dos métodos anteriores e outros.

2.2 Propriedades do Diamante

2.2.1 Propriedades cristalinas

O diamante assim como também o grafite, ambos são formados inteiramente por carbono, com formas cristalinas conhecidas, mas com propriedades bem diferentes. Outras estruturas cristalinas formadas por carbono, mas bastante raras são a “londsleite” (chamada às vezes diamante hexagonal já que a sua estrutura e suas propriedades são similares às do diamante) e os “carbynes” (“crosslinked linear carbon polytypes”) dos quais têm-se informações de ao menos seis formas)[1, 14].

A célula unitária do diamante é cubica e a sua estrutura é de átomos de carbono com ligações sp^3 tetraédricas conforme ilustrada na figura 2.1. A tabela 2.1 [2] resume as propriedades cristalinas do diamante.

Tabela 2.1: Propriedades cristalinas do diamante.

Propriedade	Diamante
Simetria	Cubica
Grupo Espacial	Fd3m
Átomos por célula unitária	8
Posições dos átomos	$(0,0,0), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$
Constante da célula (298K) Å	3,56683
Densidade teórica (298K) g/cm ³	3,51525
Distância das ligações carbono-carbono (Å)	1,54450

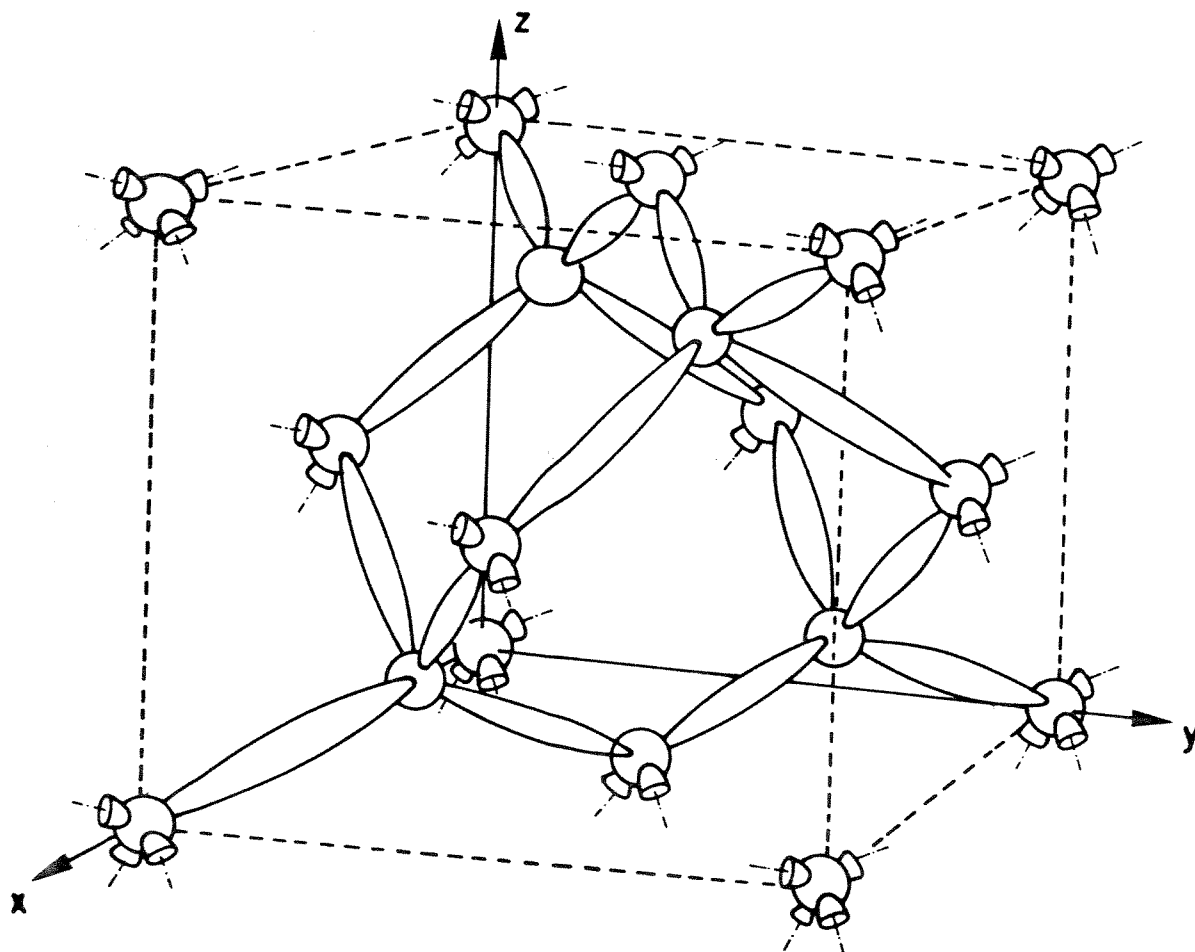


Figura 2.1: Célula unitária da rede do diamante.

Tabela 2.2: Propriedades térmicas do diamante.

Propriedade	Valor
Condutividade térmica (W/(cm·K)) 293 K	20
Expansão térmica(linear) (X 10 ⁻⁶ K ⁻¹) 193 K	0,4
293 K	0,8
400 - 1200 K	1,5 - 4,8
Temperatura de Debye, Θ (K)	1880
Cp - Cv a T > 1100 K (J/(mol·K))	4,2 x 10 ⁻⁴
Cp a 1800 K	24,7
Cp a 3000 K	26,3

2.2.2 Propriedades térmicas

A tabela 2.2 [2, 15] apresenta algumas das propriedades térmicas do diamante. A temperatura ambiente e acima dela, a condutividade térmica do diamante é maior que a de todos os outros materiais conhecidos, incluindo os metais. Essa diferença explica-se pelos diferentes mecanismos envolvidos. No diamante temos um mecanismo da rede ou seja de phonons enquanto nos metais a condutividade térmica é devida aos elétrons. O diamante é único quanto ao fato de ser um bom condutor térmico e ao mesmo tempo um isolante elétrico.

A maior condutividade térmica para o diamante acontece aos 80 K. À temperatura ambiente, a condutividade do diamante é aproximadamente 4 vezes maior que a do β -carbeto de silício, 15 vezes maior que a do silício e 5 vezes maior que a do cobre. Pequenas quantidades de boro, tais como as usadas nos semicondutores dopados, tem pouco efeito na condutividade térmica do diamante. O nitrogênio entretanto, tem um efeito significativo na sua condutividade térmica, devido provavelmente de sua tendência de formar conglomerados no diamante [1].

O coeficiente de expansão térmica do diamante é muito pequeno, sendo de $0,8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ à temperatura ambiente, o qual é inferior ao Invar, material usado para o metro padrão [14]. O coeficiente de expansão térmica do diamante aumenta para $4,8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ a uma temperatura aproximada de 1200 K.

Outra quantidade que mede a capacidade calorífica é a temperatura de Debye. A temperatura de Debye é uma transformação de variável que se faz na expressão da energia total de um sólido a temperatura T. A temperatura de Debye é definida[23] como:

$$\Theta = \frac{h\Omega}{2\pi k_B} \quad (2.1)$$

onde h é a constante de Planck, Θ é a temperatura de Debye, Ω a frequência e k_B a constante de Boltzman. Quando a temperatura real (T) excede a temperatura de Debye, ou seja quando $\frac{T}{\Theta}$ é maior do que 1, o sistema se comporta “classicamente” e o valor do calor específico a volume constante (C_v) é aproximadamente igual a $3R$, onde R é a constante dos gases. Quando a temperatura é menor que

Θ então os efeitos quânticos passam a ser importantes e (C_v) tende a zero. Vemos então, por exemplo, para o chumbo, que possui Θ igual a 88 K, que a “temperatura ambiente” se encontra bem acima da temperatura de Debye. O diamante é um “sólido quântico” inclusive a temperatura ambiente, pois possui Θ de 1880 K (tabela 2.2). Devido à alta temperatura de Debye, o diamante apresenta baixa capacidade calórica a baixas temperaturas[14, 23, 24, 25].

2.2.3 Propriedades elétricas.

O diamante possui notáveis propriedades elétricas. Por exemplo, sua alta resistividade elétrica, em conjunto com a alta condutividade térmica faz com que os filmes de diamante sejam materiais ideais para semicondutores. Possui alta mobilidade eletrônica e de lacunas. A velocidade dos fónons é a maior de todos os materiais[2]. A mobilidade eletrônica e a mobilidade das lacunas nos fornece a informação do quanto rapidamente se deslocam os eletrons. A mobilidade eletrônica é de importância fundamental nos filmes de diamante tipo n e a das lacunas nos filmes tipo p. Na tabela 2.3 são mostradas as propriedades elétricas do diamante[2, 1, 15].

Duas importantes considerações elétricas que devem ser feitas são: (i) se o filme possui uma banda proibida grande ou pequena, e (ii) se a banda proibida do material é uma banda direta ou indireta. A largura da banda proibida do diamante faz com que praticamente este seja insensível a mudanças de temperatura e a radiação produzindo um filme que apresenta boas características como isolante.

Tabela 2.3: Propriedades elétricas do diamante.

Propriedade	Valor
Banda Proibida (ev)	5,5
Constante Dielétrica	5,5
Resistividade elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{13}
Mobilidade dos portadores ($\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)	
elétrons	2200
lacunas	1600
Potencial de ruptura ($\times 10^5 \text{ V/cm}$)	100

Além disso, o diamante é transparente aos ftons que têm energias menores que a energia de sua banda proibida tendo uma possível aplicação como detetor de ultravioleta. Quanto à outra consideração tem que se dizer que o diamante não é um material com uma banda proibida direta, como é o caso do arseneto de gálio(GaAs), um dos concorrentes do diamante na área dos materiais semicondutores, o que dificulta a construção de dispositivos optoeletrônicos a base de diamante (lasers, leds, etc.) pois as transições de energias envolvem momentum não nulo.

2.2.4 Propriedades mecânicas

O diamante é perfeito para muitas aplicações abrasivas e de resistência à corrosão, exceto pelas interações químicas a altas temperaturas com compostos ferrosos ou em ambientes oxidantes. O diamante é usado freqüentemente em tornos ou fresas, assim como em perfuradoras, trituradoras, serras e politrizes. As propriedades mecânicas mais relevantes do diamante[1] encontram-se resumidas na tabela 2.4

À temperatura ambiente, o diamante é o material mais duro que se conhece, tem um coeficiente de atrito baixo, menor que o do teflon e possui a maior condutividade térmica de todos os materiais. Essas propriedades e seu baixo coeficiente de expansão térmica reduzem os problemas devidos ao aquecimento nos processos de corte e polimento, assim como choques térmicos.

O coeficiente de atrito μ do diamante sobre diamante tem o valor 1 no vácuo. Se as superfícies são limpas no vácuo por aquecimento ou bombardeio iônico, o alto valor apresentado da unidade é aproximado. O deslizamento contínuo numa superfície suja provoca um incremento contínuo no valor de μ até atingir ao valor aproximado da unidade. O atrito alto conduz a uma desintegração da superfície do diamante.

O atrito depende da superfície cristalográfica do diamante. A superfície $\{111\}$ por exemplo apresenta um valor de $\mu = 0,05$ [1], isotrópico em todas as direções no ar. Na superfície $\{100\}$ este valor é de 0,05 na direção $\langle 011 \rangle$ e 0,1 a 0,15 ao longo da direção

$< 010 >$. A direção de polimento também afeta o valor do coeficiente de atrito. O adicionamento de um lubrificante tem pouco efeito no valor de μ . Em superfícies limpas no vácuo o coeficiente de atrito raramente passa do valor máximo de 0,2.

A dureza de um material pode ser caracterizada pela razão entre a tensão e a deformação, quantidade conhecida como módulo de Young, o qual é definido por: $Y = \sigma/\epsilon$, onde σ é a tensão aplicada e ϵ a deformação. Comparando o módulo de Young do diamante com o do silício podemos ver que o do diamante é $1,75 \times 10^5$ vezes maior, ou seja o diamante é cinco ordens de grandeza mais estável que o silício.

As constantes elásticas são as constantes de proporcionalidade da lei de Hooke[26], a qual estabelece que o esforço é proporcional à tensão, para tensões suficientemente pequenas. O número de constantes elásticas está limitado pela geometria cristalina. Assim por exemplo para o sistema hexagonal existem 5 constantes enquanto que para o sistema cúbico só há três [27]; este último é o caso do diamante. De dois objetos de formas exatamente idênticas terá maiores constantes elásticas aquele feito de material mais duro, como é o caso do diamante. A constante C_{11} do diamante é $6,5 \times 10^4$ vezes maior que a do silício.

Tabela 2.4: Propriedades mecânicas do diamante.

Propriedade	Valor
Dureza (kg/mm^2)	10000
Coefficiente de atrito	
ar	0,1
vácuo	1
Constante elástica ($\times 10^{11} \text{ N/m}^2$)	
C_{11}	10,8
C_{12}	1,5
C_{44}	5,77
Módulo de Young, $Y(\text{N/m}^2)$	$10,5 \times 10^{11}$
Compresibilidade volumétrica $K = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{12})$ ($\times 10^{11} \text{ N/m}^2$)	4,42

2.3 Deposição química a partir da fase de vapor assistida por filamento quente, HFCVD.

No presente trabalho os estudos serão realizados em amostras que foram crescidas pelo método HFCVD, pelo qual será feita uma descrição do mesmo.

A síntese do diamante por CVD é hoje uma técnica bastante conhecida de sucesso estabelecido [28]. Conforme descrito na seção 2.1, existem uma variedade de implementações desta tecnologia usando filamento quente, plasmas, chamas de combustão ou combinação destas técnicas. No presente trabalho os diamantes foram crescidos pelo método CVD ou deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente. A escolha deste método está associado à simplicidade do método, ao baixo custo operacional e na construção dos reatores, fácil compreensão dos processos envolvidos e possibilidades de escalonamento para deposição em substratos de áreas grandes. As desvantagens residem na impossibilidade de operações com concentrações relativamente altas de oxigênio e na fragilidade e deformações do filamento devido à carbonização a altas temperaturas, o que muitas vezes dificulta o controle preciso dos parâmetros de crescimento.

O método CVD ou deposição química a partir da fase de vapor pode ser definida como um método de síntese de materiais no qual os constituintes da fase de vapor reagem para formar um filme sólido em alguma superfície [29, 30]. Neste método tanto a pressão quanto a temperatura são mais baixas que na síntese de diamante a alta

pressão. Esta combinação de temperatura e pressão baixa permite que o crescimento do diamante seja feito por um sistema de deposição de menor custo[2, 14].

Conforme ilustrado na figura 2.2, o processo de crescimento CVD [28] consiste na ativação por vários métodos, de uma mistura de gases composta de pequenas quantidades de hidrocarbonetos diluídos em hidrogênio.

As fontes gasosas empregadas no método HFCVD, são em geral ricas em hidrogênio, por exemplo 0,5% CH_4 em 99,5% de H_2 em volume. As pressões usuais são moderadas sendo de dezenas de Torr a 1 atmosfera. Um esquema de um reator de filamento quente apresenta-se na figura 2.3. No processo de crescimento de diamante tem lugar dois fenômenos que agem de forma interdependente: (a) a dissociação térmica dos gases na região reativa (nas proximidades do filamento), produzindo hidrogênio atômico e radicais de hidrocarboneto, em especial o radical metila (CH_3) e (b) a reação destes radicais entre si e com o substrato, que levam à formação de núcleos. É sobre estes núcleos que será depositado carbono, de acordo às orientações preferenciais de crescimento dos cristais. Estes fenômenos são dominados por parâmetros que incluem: (a) proporção das espécies gasosas, (b) temperatura do substrato, (c) temperatura do filamento, (d) pressão no reator, etc.

A forma mais simples de se descrever o método HFCVD é dizer que ele consiste na injeção de uma mistura gasosa em um reator o qual se encontra a uma pressão menor do que a atmosférica, e em cujo interior há um filamento aquecido o suficiente para dis-

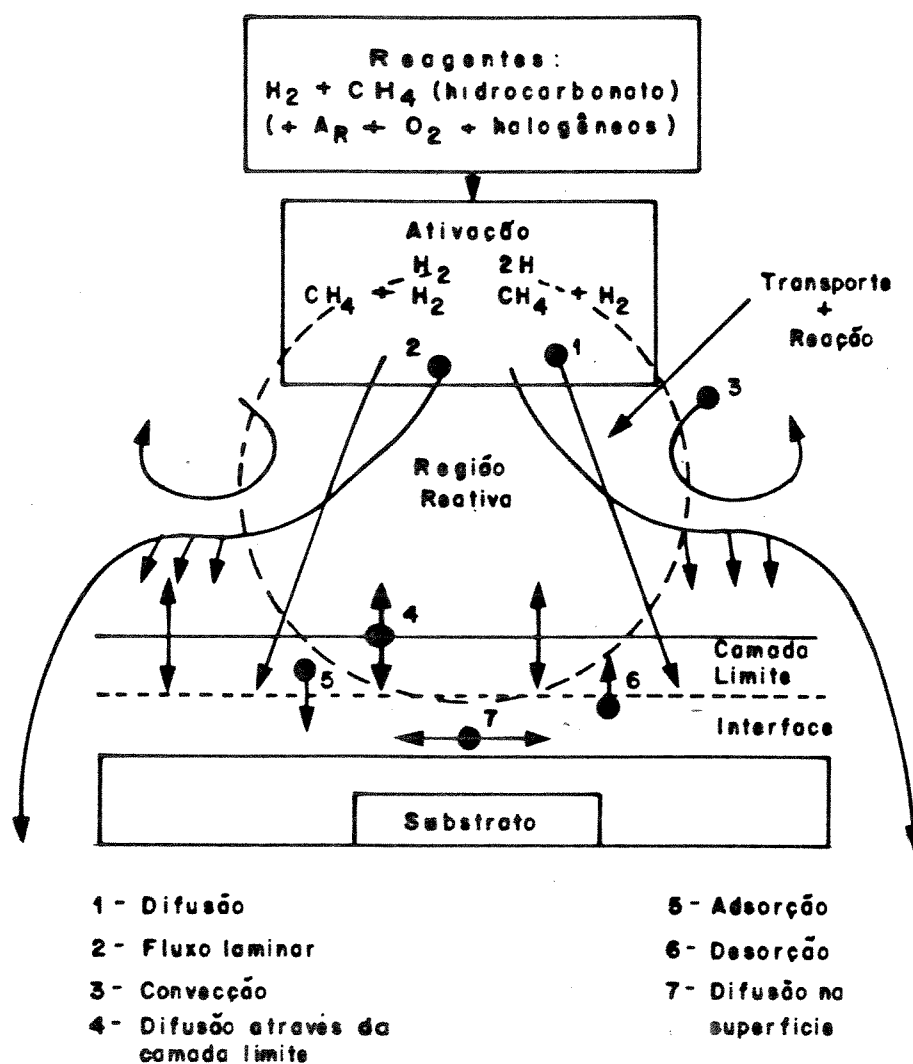


Figura 2.2: Diagrama esquemático do processo de crescimento de diamante CVD mostrando os elementos principais: fluxo de reagentes no reator, processo de ativação, reação e transporte das espécies para a superfície de crescimento.

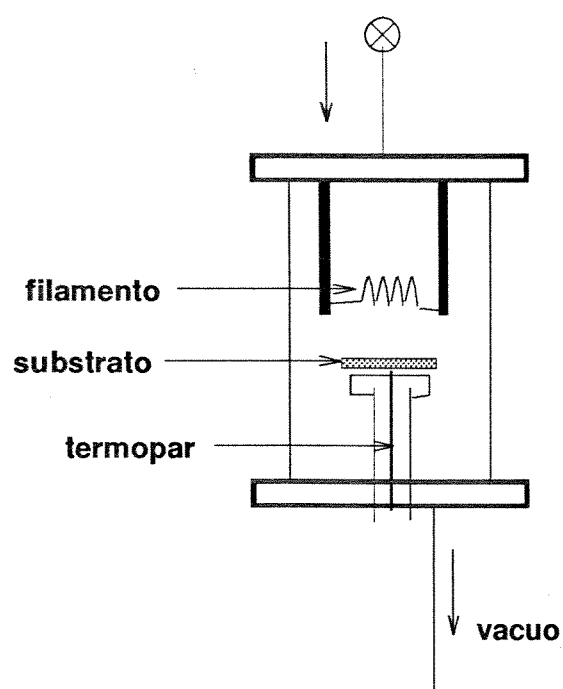


Figura 2.3: Esquema do equipamento usado na síntese de diamante pela técnica de deposição química a partir da fase de vapor assistida por filamento quente

sociar termicamente em radicais livres reativos a mistura gasosa que passa por esse filamento. Um substrato sobre o qual ocorre a deposição do carbono é mantido perto do filamento e pode ser aquecido independentemente dele. A temperatura do substrato deve ser suficientemente alta para dar mobilidade às espécies que sejam absorvidas na superfície. Tem-se informado de que o diamante cresce desde zero até uma temperatura do substrato aproximada de 1200°C. Tem-se realizado esforços para diminuir a temperatura do substrato e poder assim recobrir materiais sensíveis à temperatura [14].

2.3.1 Dissociação dos gases

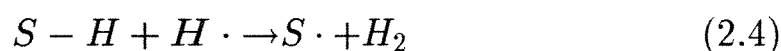
No método HFCVD, o filamento aquecido é usado ou tem a função de dissociar os gases que foram introduzidos no reator, além de fornecer-lhes um pouco de energia extra, para que possam ocorrer as reações químicas necessárias entre a fase gasosa e o substrato, iniciando-se o processo da nucleação, processo a partir do qual ocorrerá o crescimento dos filmes de diamante. Os detalhes dos processos moleculares que ocorrem durante a deposição do diamante são ainda temas de pesquisa mas parece claro que o crescimento dá-se por uma agregação de átomos de carbono que foram tirados dos radicais livres e passaram para os núcleos que já estavam constituídos [14]. Um resultado importante da energia ganha pela fase gasosa é dissociar o hidrogênio molecular, processo este altamente endotérmico. Temos assim que:



A energia fornecida pela reação 2.2 é de 104 kcal por mol conduzindo a vários outros processos exotérmicos subsequentes como por exemplo a combinação do hidrogênio com um sítio ($S \cdot$) vago na superfície do substrato de acordo com a reação 2.3 [14].



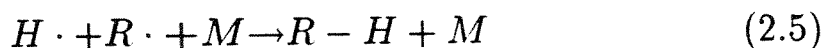
Acredita-se que o hidrogênio atômico desempenha um papel importante no processo CVD. O hidrogênio atômico prevê a reconstrução da superfície do filme e suprime a formação de núcleos de grafite. O hidrogênio atômico também remove hidrogênio da superfície do diamante e de moléculas de hidrocarbonetos para a formação de sítios de radicais livres, como descrito na reação 2.4.



A energia das ligações H-H é maior que a energia de ligação de C-H, os valores aproximados são de 104 e 81 kcal/mol respectivamente. Assim a reação 2.4 é ligeiramente exotérmica. O hidrogênio pode assim tirar outro hidrogênio de outro hidrocarboneto, R-H. Os radicais $R \cdot$ produzidos por qualquer processo de decomposição, podem se unir a sítios vagos na superfície do substrato para formar assim um novo diamante.

A reação do hidrogênio com sítios de radicais livres na superfície também é possível usando a reação 2.4. Os radicais livres assim

como também o hidrogênio podem ser destruídos por reações da fase gasosa, por exemplo:



Neste caso M é qualquer substância que serve para remover a energia que se libera na reação. O hidrogênio e os radicais livres podem ser desativados também por reações nas paredes.

Todos estes mecanismos que foram mencionados são uma simplificação dos diversos processos que tem lugar no ambiente HFCVD [1, 14, 15].

2.3.2 Temperatura do filamento

Para uma mistura gasosa, as variações na temperatura do filamento determinam uma variedade na dissociação dos gases, e com isto, na concentração das espécies químicas que se encontram presentes. Sem o hidrogênio só uma pequena parte do material depositado seria diamante, visto que esta fase do carbono é metastável em relação ao grafite. Ou seja, que sem o hidrogênio perto da superfície do substrato a fase grafítica seria favorecida [31]. A temperatura do filamento deve estar o suficientemente elevada para que o H_2 seja dissociado de maneira apreciável. A quantidade de hidrogênio atômico que chega à superfície do substrato depende do coeficiente de difusão do hidrogênio na fase gasosa nas condições de crescimento que foram estabelecidas dentro do reator.

2.3.3 Distância entre filamento e substrato

A distância entre o filamento e o substrato é um fator importante na síntese de diamante. Quanto maior a distância é menor a quantidade de hidrogênio atômico que atinge o substrato. Isto também é aplicável a outros radicais que atuam no processo de crescimento.

Só uma parte do hidrogênio dissociado no filamento consegue chegar ao substrato. A outra parte recombina-se voltando à forma molecular ou participando das reações com os radicais do carbono. O transporte de hidrogênio tem tres fatores dominantes: (a) a difusão em meio à massa gasosa, (b) o deslocamento do gás, de acôrdo com a velocidade com que é introduzido no reator e (c) o efeito da convecção.

2.3.4 A Nucleação e o Crescimento do Diamante

Na superfície do substrato, sobre o qual é crescido o filme de diamante ocorrem varios fenômenos ao mesmo tempo: (a) o ataque do substrato pela fase gasosa, a qual é altamente energética, (b) a nucleação dos cristais de diamante e (c) o crescimento dos cristais. Entre o filamento e substrato tem lugar muitas reações químicas.

Quanto à nucleação é importante dizer que ainda é um processo pouco conhecido. Matsumoto e Matsui propuseram que certos hidrocarbonetos poderiam servir como precursores do diamante [14]. Em praticamente todos os casos, a nucleação dos cristais de diamante tem uma orientação aleatória. O que se conhece é que o

crescimento de um filme de diamante é um processo heteroepitaxial, que inicia com a formação de núcleos isolados na superfície do substrato. Estes núcleos surgem principalmente nos lugares onde existem defeitos na superfície do substrato. Por isso o polimento do substrato com pó de diamante ou algum outro material abrasivo favorece o processo.

Após surgirem os núcleos, na superfície do substrato, a massa e o volume do cristal aumentam devido à deposição de carbono proveniente da fase gasosa. Inicialmente os núcleos são arredondados não existindo uma direção preferencial de crescimento. Depois que o núcleo atinge certo volume (dependendo das condições no reator), ocorrem as definições das faces de acordo com as direções preferenciais de crescimento. Os planos $\{100\}$, $\{111\}$ e $\{110\}$ são os que apresentam as melhores condições para o crescimento estável de superfícies planas.

Capítulo 3

Procedimento Experimental.

Os filmes de diamante foram crescidos por deposição química a partir da fase de vapor assistida por filamento quente (HFCVD). As figuras 3.1 e 3.2 mostram esquematicamente os arranjos experimentais utilizados para estes crescimentos. O reator é constituído de um tubo de quartzo de 8 cm de diâmetro interno e 30 cm de comprimento, com passantes para a alimentação do filamento, porta-substrato, instalação do termopar para medida da temperatura do substrato, injeção dos gases reagentes e des-pressurização do reator.

Os estudos foram efetuados para dois tipos de fontes de carbono, a saber:

- (a) vapor da mistura de etanol e acetona, e
- (b) mistura de gases de metano (CH_4) e hidrogênio (H_2).

No primeiro caso foi utilizada a montagem experimental esquematizada na figura 3.1. O hidrogênio foi usado como gás transportador

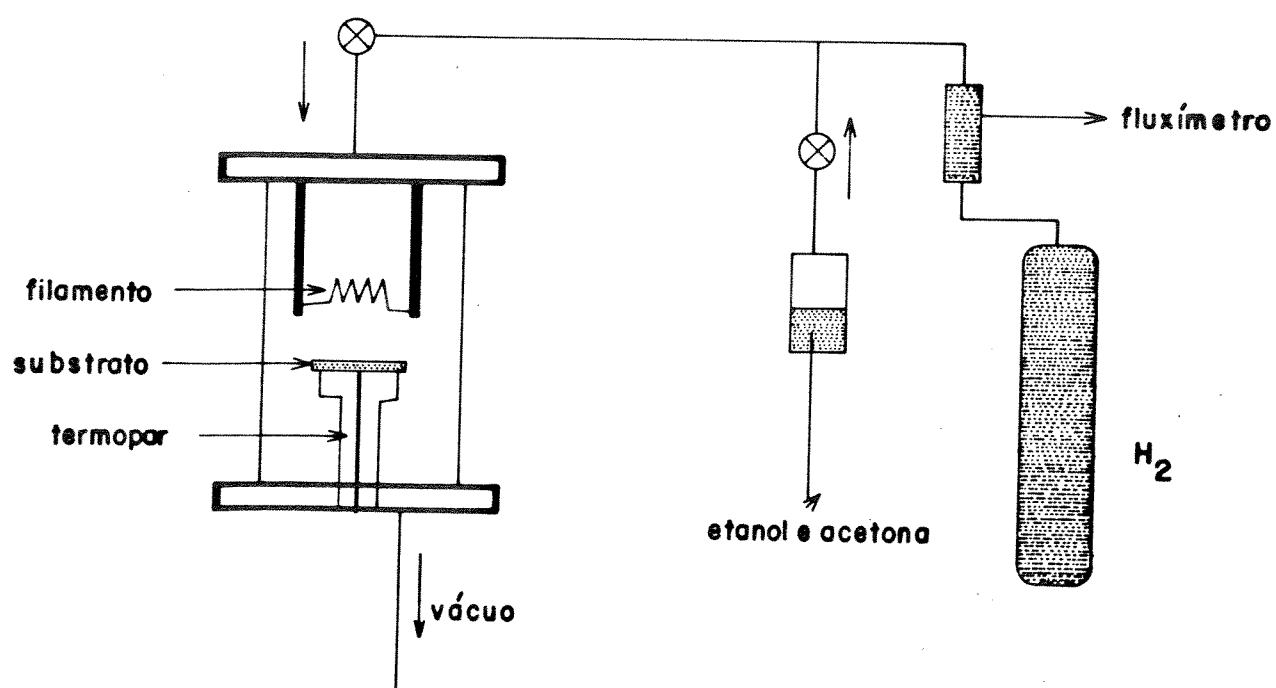


Figura 3.1: Esquema da montagem experimental para crescimento com etanol e acetona.

do vapor etanol/acetona para o reator. Em todos os crescimentos foi utilizada a mesma proporção de mistura etanol/acetona de 6:1. No caso de crescimento com a mistura gasosa de metano e hidrogênio, a proporção entre eles da mistura usada foi de 0,5% e 99,5% em volume respectivamente. O experimento realizado conforme a montagem esquematizada na figura 3.2.

Os substratos usados para a deposição dos filmes de diamante foram de safira ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Os substratos apresentavam uma fina camada de silício depositada na superfície cuja camada foi removida usando uma mistura de ácido nítrico e ácido fluorídrico. Depois da remoção do Si, os substratos foram limpos em álcool e acetona em ultra-som. Os substratos foram ainda pré-tratados, fazendo-se o polimento dos mesmos com pasta de diamante de 6 μm com o objetivo de favorecer a nucleação e portanto do crescimento dos filmes.

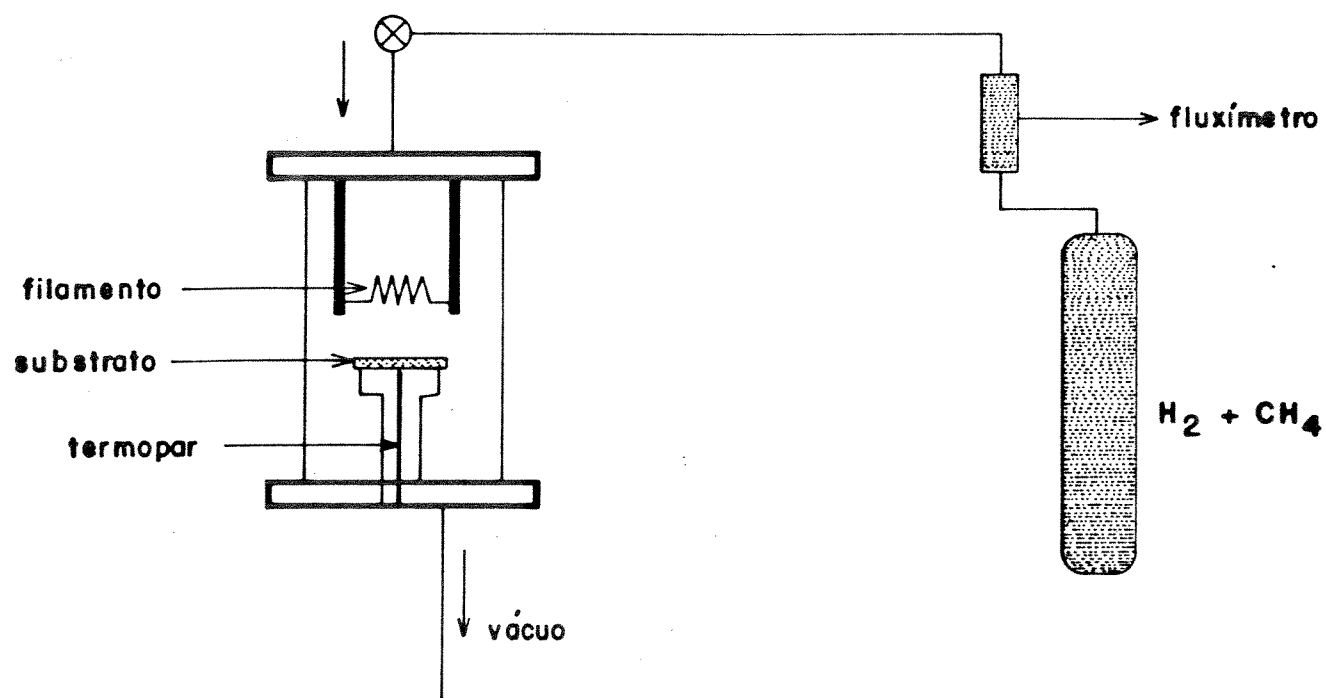


Figura 3.2: Esquema da montagem experimental para crescimento com o gás metano.

Tabela 3.1: Variação das condições dos parâmetros de crescimento dos filmes de diamante crescidos a partir de etanol e acetona.

parâmetro de crescimento	
Temperatura do substrato ($^{\circ}\text{C}$)	500-650
Pressão no reator (Torr)	60-120
Fluxo de hidrogênio (cm^3/min)	80-200
Tempo de crescimento (h)	1,0-6,0

O crescimento do filme foi efetuado com a distância de 3 mm entre o substrato e o filamento. A temperatura do substrato foi monitorada com um termopar em contato com o substrato. Quanto ao filamento foi utilizado fio de tungstênio de 0,254 mm enrolado em forma helicoidal para que tenha uma área maior de aquecimento do substrato. A temperatura do filamento foi medida usando um pirômetro óptico procurando manter-se a aproximadamente 2200°C .

Outro parâmetro importante a ser considerado é a pressão. A pressão de vácuo inicial do reator foi de 10^{-3} Torr medida com Pirani e a pressão de crescimento variada conforme as necessidades experimentais monitorada por um manovacuômetro. A medida do fluxo reagente foi feita com um fluxímetro calibrado para a pressão de crescimento.

O crescimento dos filmes de diamante foi estudado em duas etapas distintas visando os seguintes:

(a) estabelecimento de parâmetros ótimos de crescimento sobre a

Tabela 3.2: Variação das condições dos parâmetros de crescimento dos filmes de diamante crescidos a partir de uma mistura gasosa de hidrogênio e metano.

parâmetro de crescimento	
Pressão no reator (Torr)	60-100
Fluxo de hidrogênio (cm^3/min)	80-200
Tempo de crescimento (h)	4,0-20

safira com vapor de etanol/acetona para o nosso reator. Nesta etapa incluiu-se também para efeitos de comparação e análise, os estudos de crescimento com a mistura de gases metano/hidrogênio.

(b) crescimento nas condições ótimas encontradas em (a) para analisar os efeitos da evolução temporal na morfologia do filme depositado.

A fim de que pudessemos efetuar estes estudos, os experimentos foram realizados nas variadas condições de crescimento conforme resumidas nas tabelas 3.1 e 3.2.

Para a análise dos filmes crescidos, estes foram caracterizados por Microscopia de Força Atômica e Microscopia Eletrônica de Varredura quanto a morfologia da sua superfície e por Espectroscopia Raman para verificar análise química [32].

Capítulo 4

Resultados e Discussões.

4.1 Filmes de diamante crescidos sobre safira a partir de uma mistura de etanol e acetona

Os filmes de diamante crescidos a partir da mistura de etanol e acetona tiveram como parâmetros de crescimento os apresentados na tabela 4.1, sendo que o controle de crescimento foi feito por (a) a pressão no reator, (b) o fluxo de hidrogênio, (c) o tempo de crescimento e (d) a temperatura do substrato. Os filmes apresentaram em algumas ocasiões cristais transparentes como podemos ver na figura 4.1 onde podemos ver uma fotografia feita com Microscopia Óptica de um filme crescido em condições de 120 Torr de pressão no reator, fluxo de hidrogênio de 150 cm³/min, uma temperatura do substrato de 600°C e um tempo de crescimento de 6 horas. Ao longo de nossa análise indicaremos as condições em que foi obser-

Tabela 4.1: Variação das condições dos parâmetros de crescimento dos filmes de diamante crescidos a partir de etanol e acetona.

parâmetro de crescimento	variação
Pressão no reator(torr)	60-120
Fluxo de hidrogênio(cm^3/min)	80-200
Tempo de crescimento(h)	1.0-6.0
Temperatura do substrato($^{\circ}\text{C}$)	500-650

vada a presença de cristais transparentes nos filmes. O tamanho dos cristais foi medido com a Microscopia de Força Atômica, como pode ser visto na figura 4.2, onde podemos ver o tamanho de um cristal de um filme crescido a 80 Torr de pressão no reator, fluxo de hidrogênio de $150 \text{ cm}^3/\text{min}$, temperatura do substrato de 600°C e tempo de crescimento de 2,5 horas.

O primeiro experimento de crescimento de filmes de diamante sobre safira a partir de etanol e acetona teve como condições de crescimento uma pressão no reator de 120 Torr, fluxo de hidrogênio de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$, temperatura do substrato de 600°C e tempo de crescimento de 2,5 horas. O objetivo fundamental do experimento era determinar em que condições era possível o crescimento de cristais de diamante sobre safira. Ao analisarmos a amostra preparada nas condições já indicadas pudemos encontrar cristais de diamante espalhados na superfície da safira. Na figura 4.3 podemos ver a imagem feita com o AFM de esta amostra.

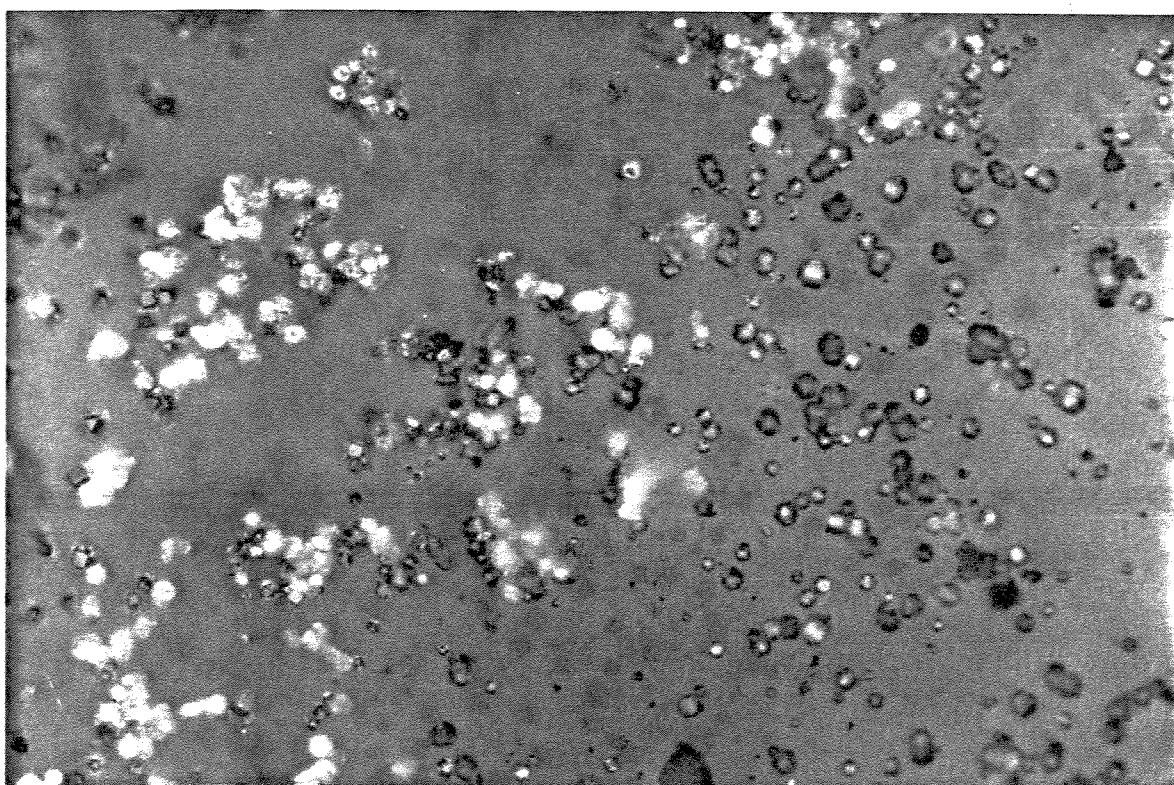


Figura 4.1: *Fotografia feita com Microscopia Óptica de um filme de diamante crescido a 120 Torr de pressão no reator, fluxo de hidrogênio de $150 \text{ cm}^3/\text{min}$, tempo de crescimento de 6 horas e temperatura do substrato de 600°C . Observa-se a presença de cristais transparentes. O aumento da fotografia é de 500 vezes.*

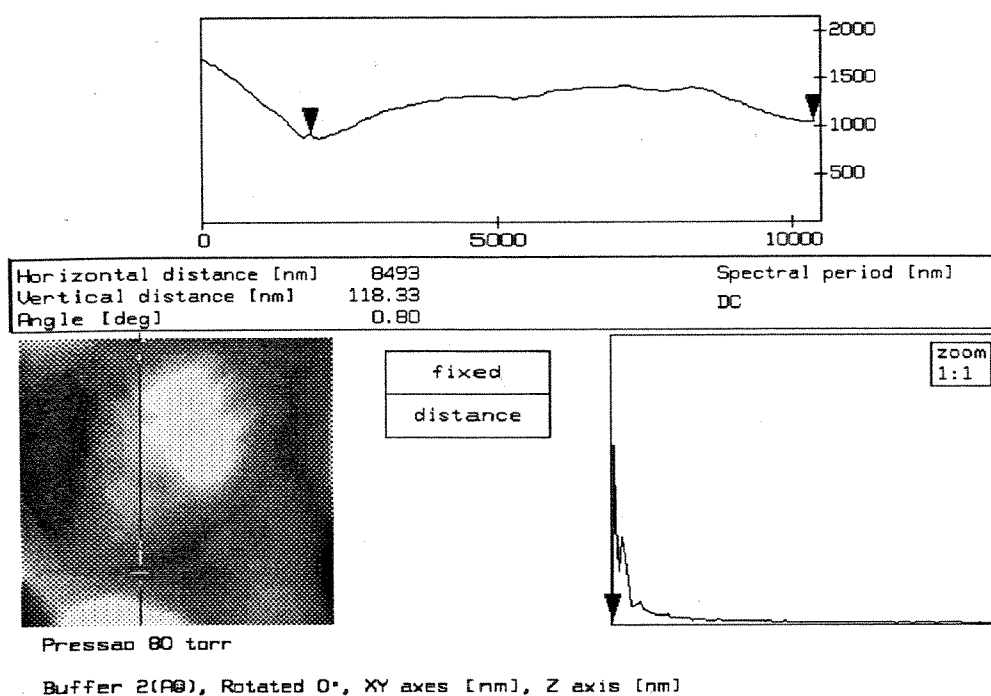


Figura 4.2: Imagem de AFM apresentando o tamanho dos cristais de um filme crescido a 80 Torr de pressão no reator, fluxo de hidrogênio de $150 \text{ cm}^3/\text{min}$ e um tempo de crescimento de 2,5 horas.

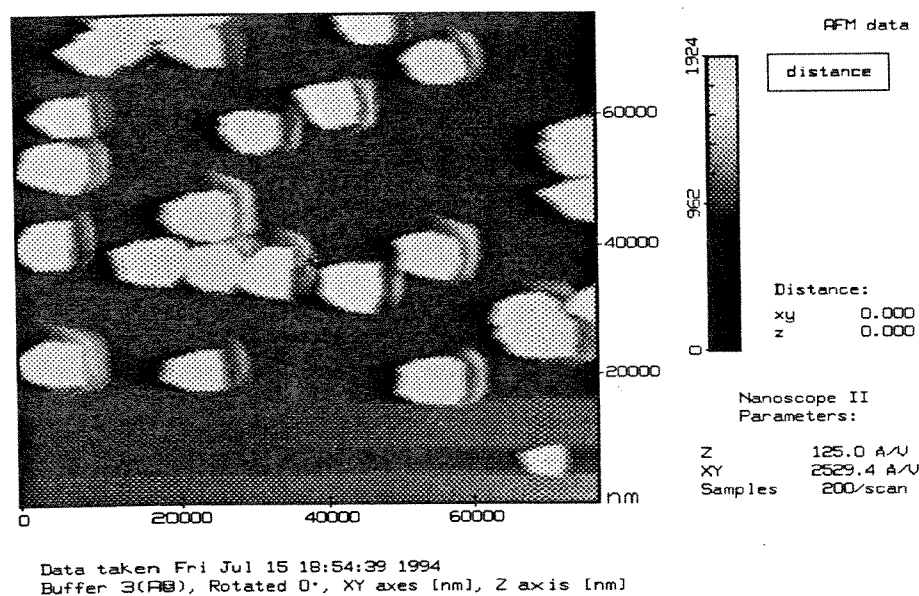


Figura 4.3: *Imagem de AFM de cristais de diamante crescidos sobre safira a uma pressão de 120 Torr, fluxo de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$, temperatura de 600°C e tempo de 2.5 horas.*

Como as condições de pressão no reator de 120 Torr, fluxo de hidrogênio de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$, temperatura do substrato de 600°C e tempo de crescimento de 2,5 horas; apresentaram um resultado positivo, então fez-se uma série de experimentos com variação na temperatura entre 500 e 650°C para analisar o efeito da temperatura no crescimento dos filmes de diamante sobre a safira. Os resultados destes experimentos podem ser vistos na figura 4.4, onde são apresentadas três imagens de AFM de filmes crescidos nas condições indicadas. O filme (a) foi crescido com uma temperatura do substrato de 500°C , o (b) de 600°C e o (c) de 650°C . Nas três condições de temperatura que são apresentados na figura 4.7

aparecem cristais transparentes, só que no caso de uma temperatura de 650°C estes cristais encontram-se espalhados pelo filme todo enquanto que nas outras duas condições a sua presença é menor.

No filme crescido a 500°C (figura 4.4-(a)) temos cristais pequenos, de forma arredondada. Quanto ao filme crescido a 600°C (figura 4.4-(b)), os cristais são maiores, apresentando já neste caso facetamento com uma quantidade majoritária na direção $\{111\}$. Na condição de 650°C (figura 4.4-(c)) os cristais são na sua maioria aproximadamente iguais aos do filme crescido a 600°C , mas apresenta-se uma mistura com cristais de tamanhos menores. Podemos ver então com estas imagens que a temperatura afeta a cristalinidade, i.e. a formação do diamante, pois a temperaturas muito baixas tem-se a formação de cristais não facetados.

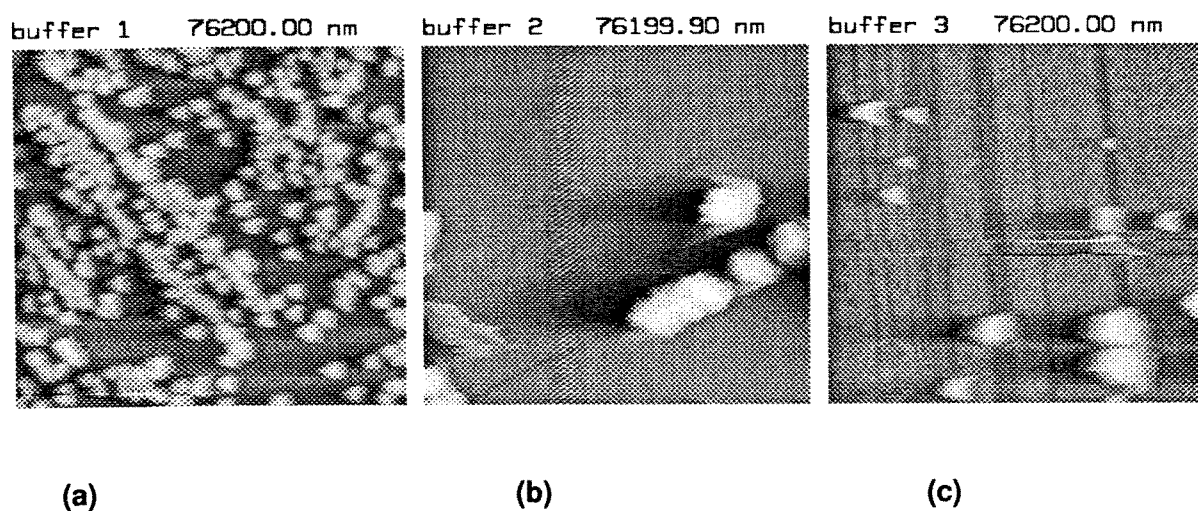
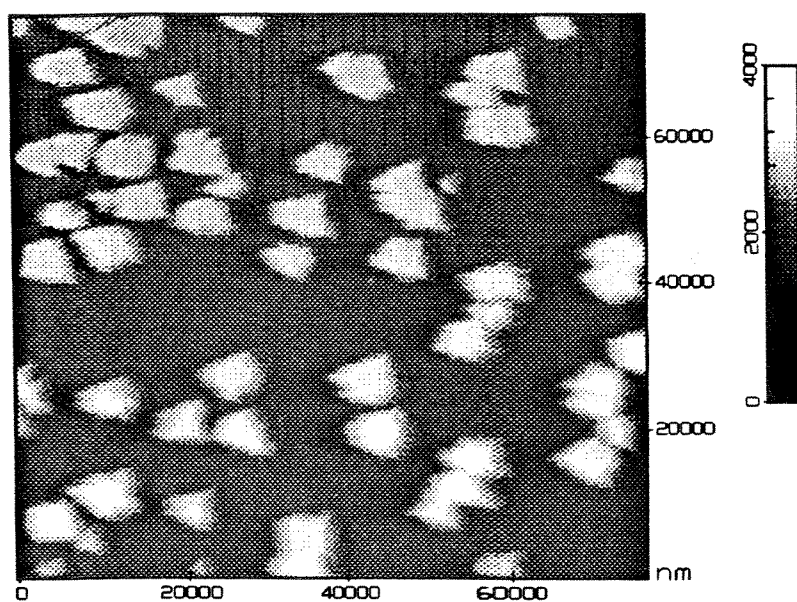


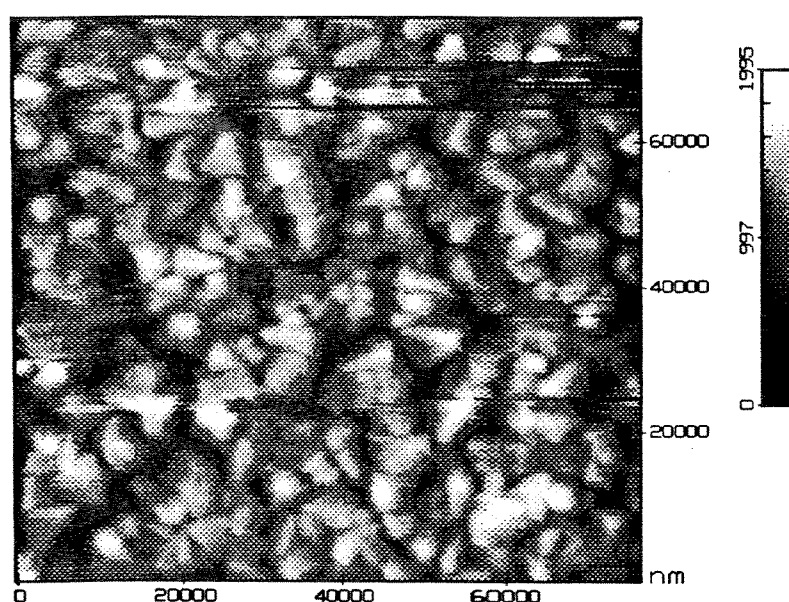
Figura 4.4: *Comparação de três imagens AFM, de filmes de diamante crescidos em condições de 120 Torr de pressão no reator, um fluxo de hidrogênio de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ e um tempo de crescimento de 2,5 horas, apresentando uma variação na temperatura do substrato. O filme (a) crescido a uma temperatura de 500°C , o (b) de 600°C e o (c) de 650°C .*

Com o objetivo de estudar o efeito do tempo no crescimento dos filmes de diamante, fez-se uma série de experimentos para observar esta variação temporal. Os filmes foram crescidos em condições de 120 Torr de pressão no reator, fluxo de hidrogênio de $170 \text{ cm}^3/\text{min}$, temperatura do substrato de 600°C e o tempo de crescimento foi variado entre 1 e 5 horas. Na figura 4.5 temos as imagens dos filmes crescidos durante (a) 1 hora e (b) 3 horas. O filme crescido por uma hora, figura 4.5-a tem cristais aproximadamente do mesmo tamanho ($3\mu\text{m}$), mas comparando-os com os dos filmes de 3 e 5 horas esses cristais são pequenos, e os cristais não preenchem o filme todo senão que se encontram esparsos. Há presença de alguns cristais transparentes distribuídos pelo filme. Os cristais apresentam facetamento nas direções $\{100\}$ e $\{111\}$, não apresentando preferência por uma de essas direções.

O filme de 3 horas que pode ver-se na figura 4.5-(b) apresenta cristais de aproximadamente do mesmo tamanho ($5\mu\text{m}$), maiores que os cristais do filme crescido por uma hora, sendo muitos destes cristais, transparentes e com um facetamento majoritário na direção $\{111\}$. O filme está praticamente preenchido pelos cristais de diamante embora haja alguns espaços em que não houve crescimento. Na figura 4.6 pode-se ver um filme crescido durante um tempo de 5 horas. O filme é autosustentado, apresentando cristais de aproximadamente o mesmo tamanho, aproximadamente $7\mu\text{m}$ (como podemos ver na figura 4.7) e com um tamanho maior que os cristais dos filmes crescidos durante uma e três horas. Os cristais são facetados e na sua maioria apresentam facetamento na direção $\{111\}$ embora haja alguns que apresentam o facetamento na direção $\{100\}$. Para a caracterização química e a comprovação da presença de diamante



(a)



(b)

Figura 4.5: Comparação de duas imagens AFM, de filmes de diamante crescidos em condições de 120 Torr de pressão no reator, um fluxo de hidrogênio de $170 \text{ cm}^3/\text{min}$ e uma temperatura do substrato de 600°C , mas apresentando diferença no tempo. O filme (a) com tempo de crescimento de 1 hora e o filme (b) de três horas.

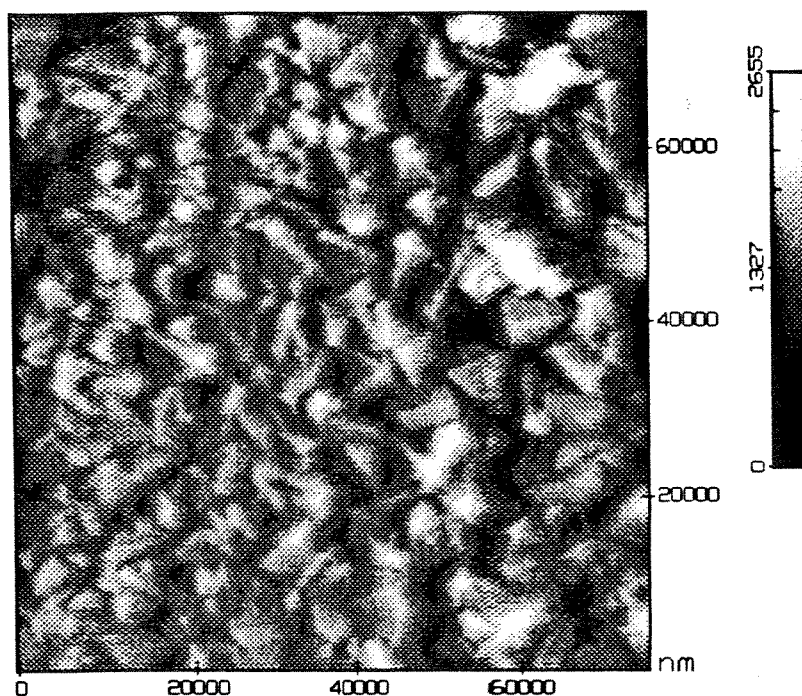


Figura 4.6: *Imagem AFM de um filme de diamante crescido a 120 Torr de pressão no reator, fluxo de hidrogênio de $170 \text{ cm}^3/\text{min}$, temperatura do substrato de 600°C e tempo de crescimento de 5 horas.*

fez-se um espectro Raman, figura 4.8. O espectro mostra claramente no filme com um tempo de crescimento de 5 horas o pico característico do diamante a 1332 cm^{-1} [32]. Temos portanto que com a variação temporal os filmes melhoram na cristalinidade, ou seja na formação de diamante, melhora também o tamanho dos cristais crescidos durante o processo, e se o tempo for suficiente podemos obter um filme autosustentado, como é o caso apresentado na figura 4.6.

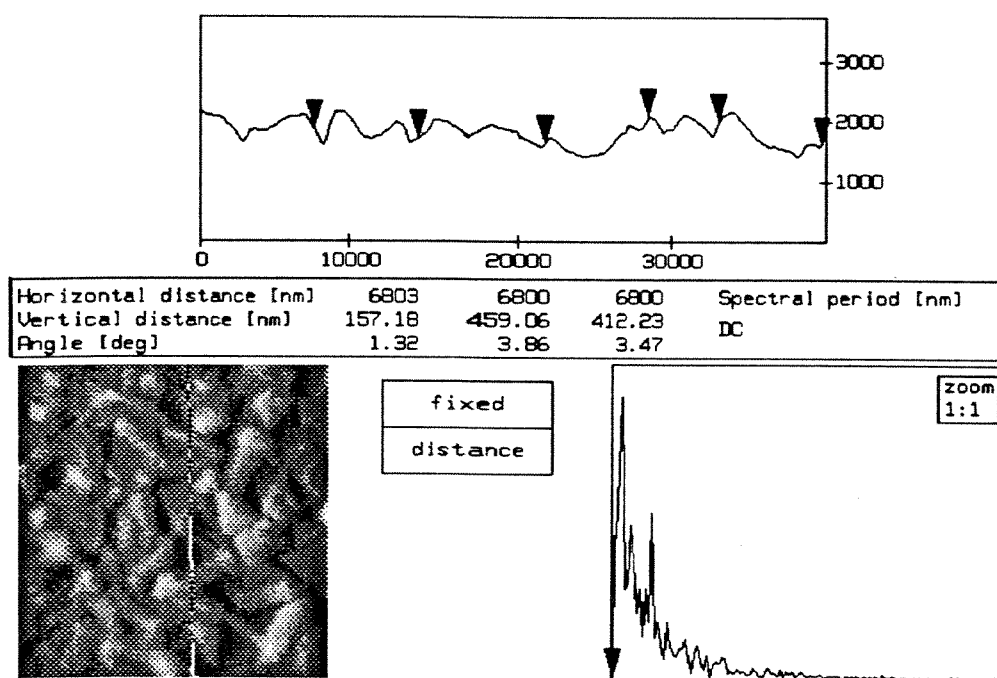


Figura 4.7: Imagem AFM mostrando o tamanho dos cristais de diamante de um filme de diamante crescido a 120 Torr de pressão no reator, fluxo de hidrogênio de $170 \text{ cm}^3/\text{min}$, temperatura do substrato de 600°C e tempo de crescimento de 5 horas.

Tabela 4.2: Variação nos parâmetros de crescimento de alguns filmes.

Pressão (Torr)	Fluxo (cm ³ /min)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
100	200	2,5	600
80	150	5	600
80	150	2,5	600

Com o fim de avaliar diferentes condições de crescimento foram feitos outros experimentos com condições diferentes das até agora apresentadas. Na tabela 4.2 apresentamos alguns dos parâmetros de crescimento usados. Pode-se ver então que foram feitas variações na pressão no reator, no fluxo e no tempo de crescimento.

Na condição de crescimento de 80 Torr de pressão no reator e 150 (cm³/min) de fluxo de hidrogênio, encontrou-se que independente do tempo de crescimento os cristais nos filmes apresentaram formas arredondadas do tipo apresentado na figura 4.2. O espectro Raman para o filme nesta condição é apresentado na figura 4.9. Percebe-se que o espectro é diferente do apresentado na figura 4.8 podendo-se perceber claramente a presença da fase grafítica com um pico em 1520 cm⁻¹ [1, 15]. Vemos assim que a uma pressão de 80 Torr no reator a fase grafítica é significativa.

Conforme vimos anteriormente, a uma pressão de 120 Torr no reator, fluxo de hidrogênio de 200 (cm³/min), temperatura do substrato de 600°C e tempo de crescimento de 2,5 horas é possível a deposição de diamante sobre safira(figura 4.3). Variando a pressão no reator para 100 Torr mantendo as outras três condições estáveis

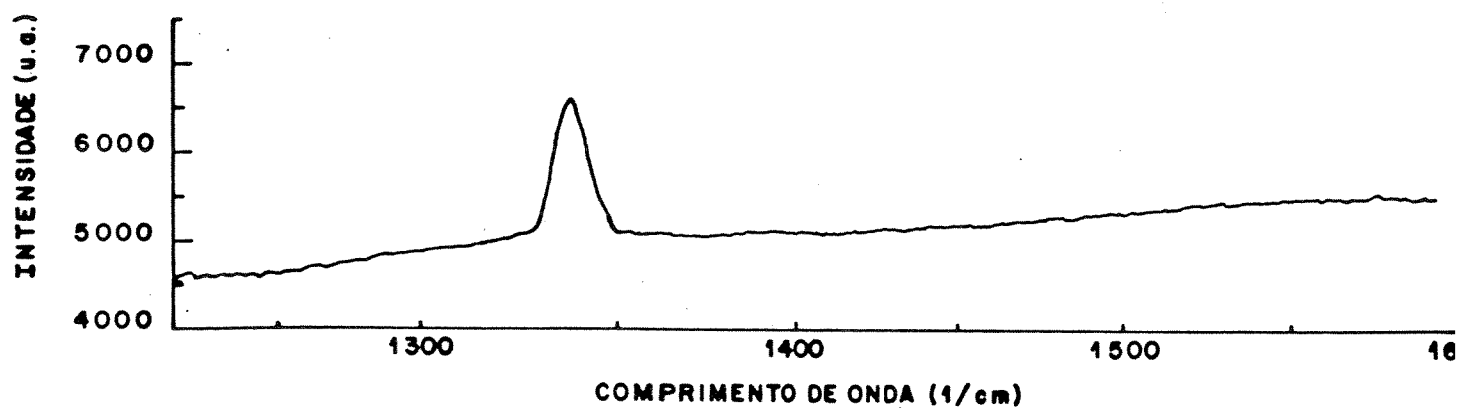


Figura 4.8: *Espectro Raman de um filme crescido nas condições de 120 Torr de pressão no reator, fluxo de hidrogênio de 170 cm³/min, temperatura do substrato de 600°C e tempo de crescimento de 5 horas, o pico em 1330 cm⁻¹ é característico do diamante.*

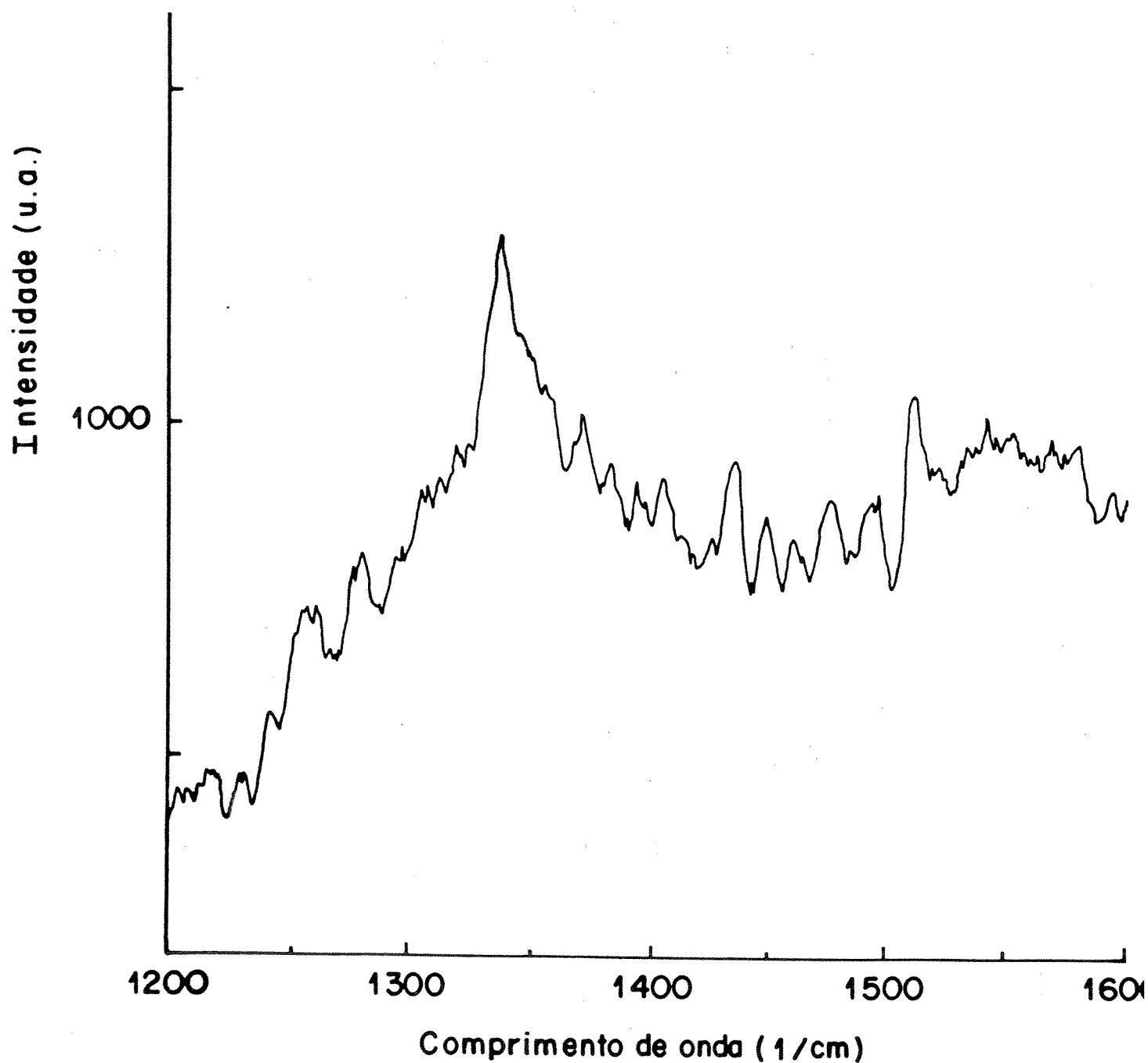


Figura 4.9: *Espectro Raman para um filme crescido nas condições de 80 Torr de pressão no reator, fluxo de hidrogênio de 150 cm³/min, temperatura do substrato de 600°C e tempo de crescimento de 2,5 horas.*

tal como apresentado na tabela 4.2 encontrou-se que também é possível a deposição de filmes de diamante sobre safira, como podemos ver na figura 4.10 em que aparece o pico Raman característico do diamante[1, 32]. Na figura 4.11 podemos ver a imagem de AFM correspondente a este filme.

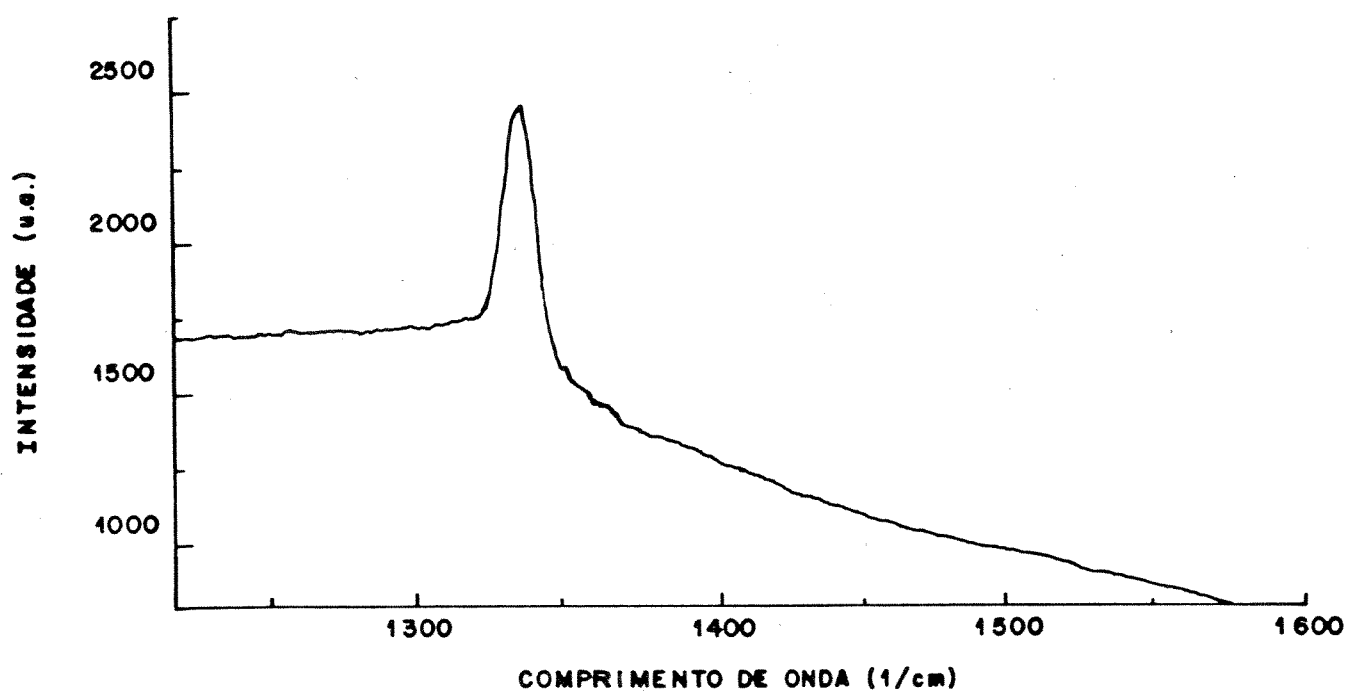


Figura 4.10: *Espectro Raman apresentando o pico de diamante para um filme crescido nas condições de 100 Torr de pressão no reator, fluxo de hidrogênio de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$, temperatura do substrato de 600°C e tempo de crescimento de 2,5 horas.*

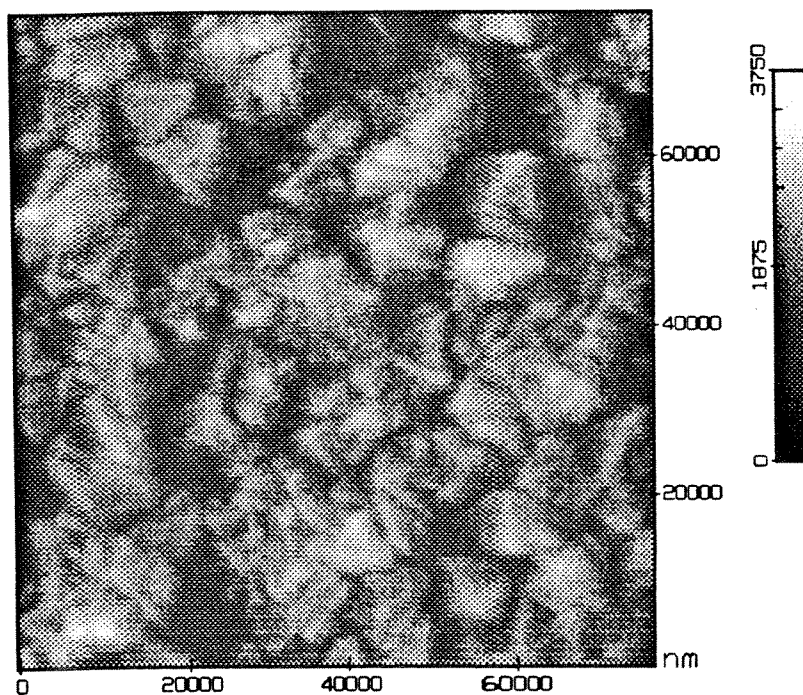


Figura 4.11: *Imagem AFM de um filme de diamante crescido nas condições de 100 Torr de pressão, fluxo de hidrogênio de 200 (cm^3/min), temperatura do substrato de 600°C e tempo de crescimento de 2,5 horas. Podemos ver que também é possível o crescimento de filmes de diamante sobre safira nestas condições.*

4.2 Filmes de diamante crescidos sobre safira a partir de uma mistura de gás metano e hidrogênio.

Os filmes de diamante crescidos a partir da mistura de metano e hidrogênio tiveram como parâmetros de crescimento os apresentados na tabela 4.3, sendo que o controle de crescimento foi feito por (a) a pressão no reator, (b) o fluxo de hidrogênio e (c) o tempo de crescimento. A temperatura do substrato foi mantida constante ao longo de todos os experimentos a 600 °C. Tal e como aconteceu com o crescimento de filmes a partir de etanol e acetona, também neste caso os filmes apresentaram em alguns casos cristais transparentes como podemos ver na microfotografia apresentada na figura 4.13 de um filme crescido em condições de 100 Torr de pressão no reator, um fluxo de hidrogênio de 170 cm³/min e um tempo de crescimento de 4 horas. Será indicado ao longo de nossa análise, como foi feito no caso do crescimento a partir de etanol e acetona, as condições em que foi observada a presença de cristais transparentes nos filmes. O tamanho dos cristais foi medido com a Microscopia de Força Atômica, como podemos ver na figura 4.14, onde é apresentado a medição do tamanho de um grão de diamante correspondente ao filme apresentado na figura 4.13.

Examinaremos primeiro o crescimento de um filme com condições de crescimento de: (a) pressão de 60 Torr no reator, (b) fluxo de hidrogênio de 115 cm³/min e (c) tempo de crescimento de 4 horas. A figura 4.15 mostra uma imagem de Microscopia de Força

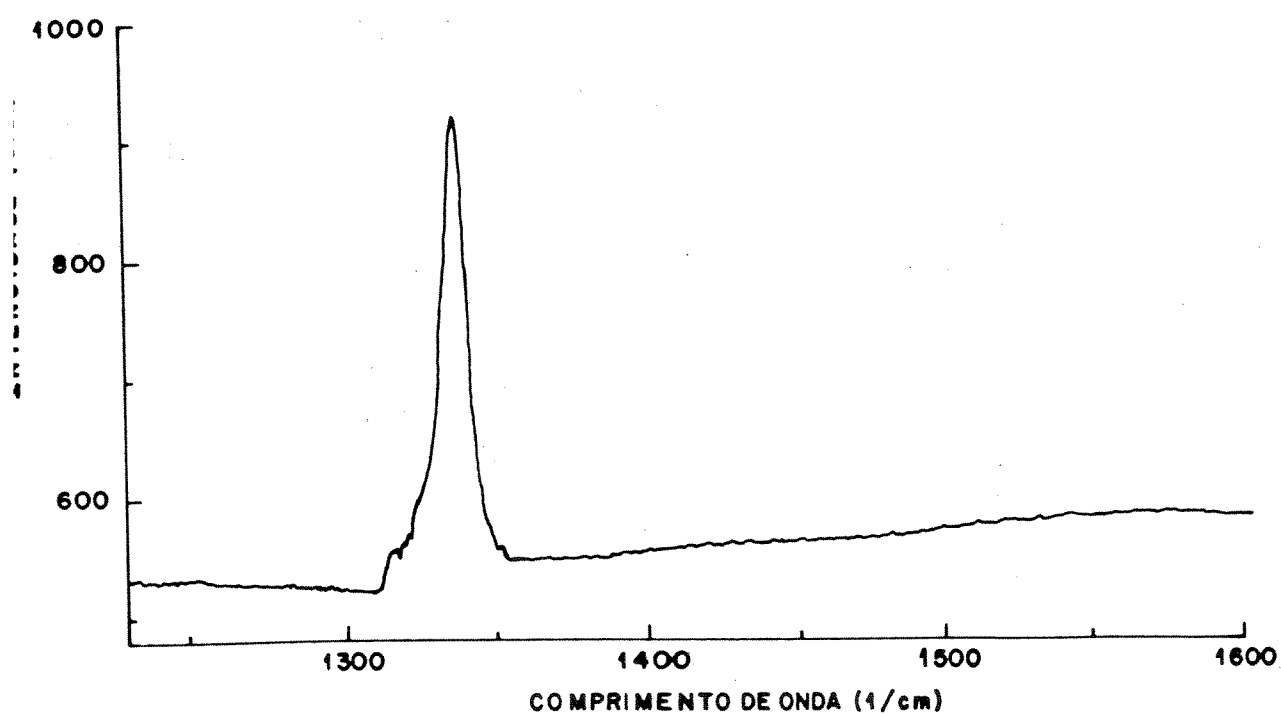


Figura 4.12: *Pico característico de diamante na Espectroscopia Raman. Este pico corresponde ao filme crescido a uma pressão no reator de 60 Torr, fluxo de hidrogênio de 115 cm³/min e um tempo de crescimento de 4 horas.*

Tabela 4.3: Variação das condições dos parâmetros de crescimento dos filmes de diamante crescidos a partir de uma mistura gasosa de hidrogênio e metano.

parâmetro de crescimento	variação
Pressão no reator(torr)	60-100
Fluxo de hidrogênio(cm^3/min)	80-200
Tempo de crescimento(h)	4.0-20

Atômica deste filme. O filme apresentou crescimento de cristais de diamante de tamanho aproximadamente igual com a presença de alguns cristais menores do que a maioria. O facetamento foi principalmente nas direções $\{111\}$ e $\{100\}$. Não foi detetada a presença de cristais transparentes. A presença de diamante foi comprovada mediante a Espectroscopia Raman, como pode-se ver na figura 4.12, onde aparece o pico característico do diamante[32]. Ao passarmos para condições de crescimento dadas por (a) pressão de 80 Torr no reator e (b) fluxo de hidrogênio de $150 \text{ cm}^3/\text{min}$, mantendo o tempo de crescimento em 4 horas observa-se o aparecimento de alguns cristais transparentes espalhados na superfície do substrato. Os cristais crescidos apresentam aproximadamente o mesmo tamanho, não obstante há alguns um pouco menores. Pode-se ver um facetamento preferencial nas direções $\{111\}$ e $\{100\}$ dependendo da região estudada. Uma imagem da superfície deste filme é apresentada na figura 4.16. Quando passamos para um filme crescido em condições de (a) 100 Torr de pressão no reator e (b) $170 \text{ cm}^3/\text{min}$ de fluxo de hidrogênio, mantendo o tempo de crescimento em 4 horas,

podemos ver que há uma grande quantidade de cristais transparentes como é mostrado na figura 4.13. Estes cristais transparentes encontram-se espalhados pelo filme todo. Os cristais apresentam aproximadamente o mesmo tamanho e como podemos ver na figura 4.14 tem uma granulometria de $6\mu\text{m}$. Os cristais apresentam facetamento nas direções $\{100\}$ e $\{111\}$, encontrando-se completamente misturados, i.e. não existe um facetamento preferencial.

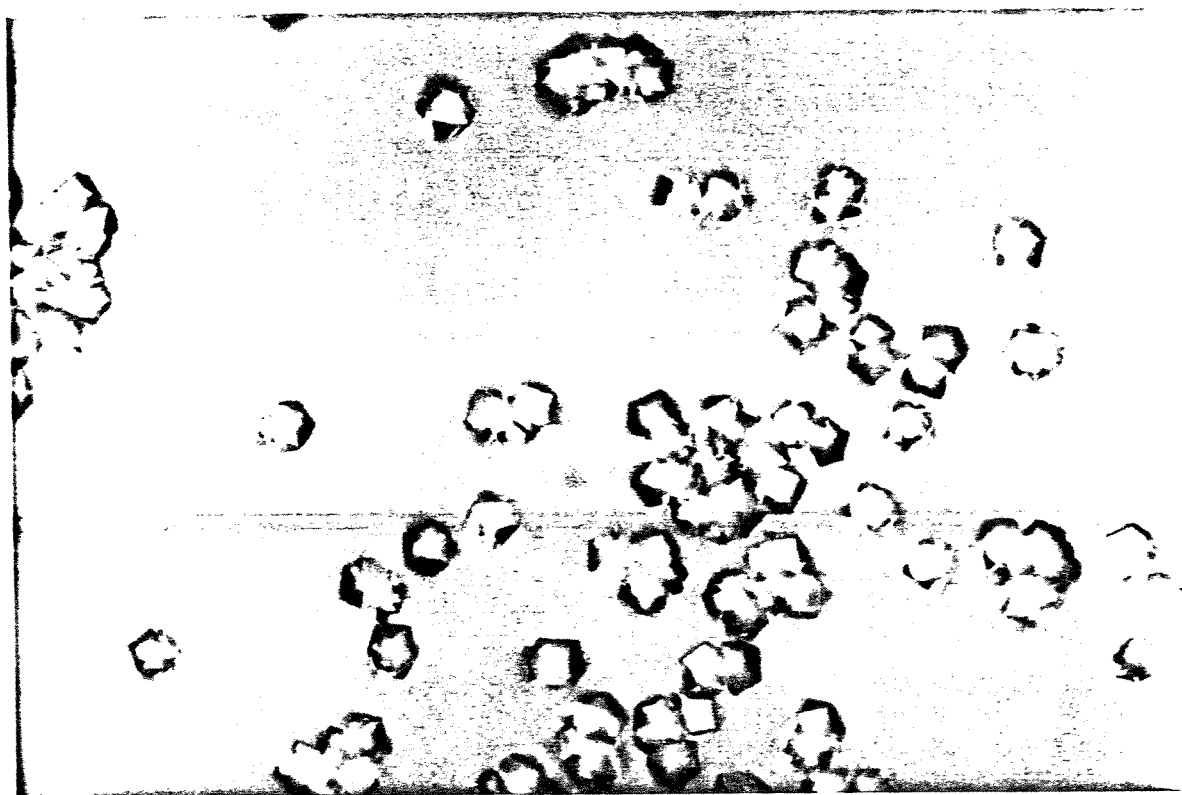


Figura 4.13: *Fotografia feita com Microscopia Óptica de um filme de diamante crescido a 100 Torr de pressão no reator, fluxo de hidrogênio de $170\text{ cm}^3/\text{min}$, e tempo de crescimento de 4 horas. Nota-se a presença de cristais transparentes. O aumento da fotografia é de 1000 vezes.*

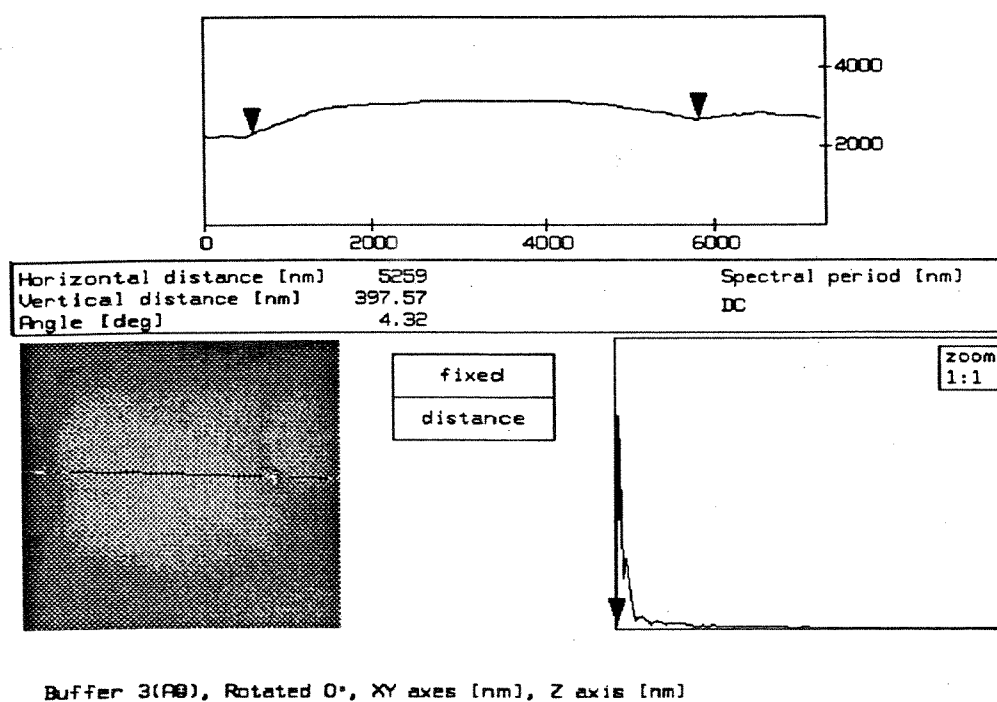
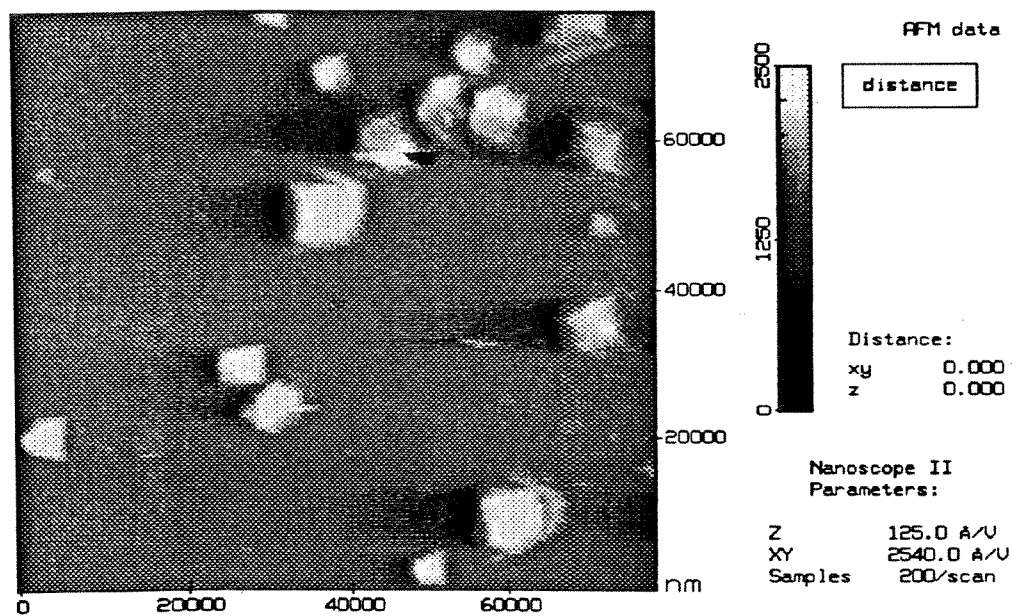


Figura 4.14: Imagem de AFM apresentando o tamanho dos cristais do filme de diamante crescido a 100 Torr de pressão no reator, fluxo de hidrogênio de $170 \text{ cm}^3/\text{min}$ e um tempo de crescimento de 4 horas.

Fez-se uma série de experimentos em que a pressão no reator foi mantida constante no valor de 100 Torr, o fluxo de hidrogênio manteve-se em 170 cm³/min e houve uma variação no tempo. Os experimentos tiveram um tempo de crescimento de 4, 8, 12 e 20 horas respectivamente. Na figura 4.18 podemos ver a diferença entre os filmes de 4, 8 e 12 horas, mediante uma série de três imagens de AFM, a imagem (a) corresponde ao filme crescido por 4 horas, a imagem (b) é do filme crescido por 12 horas e finalmente a imagem (c) corresponde ao filme com 8 horas de crescimento. Quanto ao filme de 4 horas (figura 4.13, e fig 4.18-a), temos que apresenta facetamento nas direções {111} e {100}, apresentando também a presença de cristais transparentes distribuídos em toda a superfície. O tamanho médio dos cristais medido com a Microscopia de Força Atômica é de aproximadamente 6 μm conforme apresentado na figura 4.14. A espessura do filme é de 2.3 μm tal e como podemos ver na fotografia (com um aumento de 10000 vezes) SEM apresentada na figura 4.17. Como o tempo de deposição foi de quatro horas temos então uma taxa de deposição de 0,6 $\mu\text{m}/\text{h}$.

Nos filmes crescidos durante um tempo de 8 e 12 horas, encontramos que os cristais apresentam um tamanho maior, sendo aproximadamente entre 8 e 9 μm . Os cristais transparentes se apresentam em maior número do que no caso de crescimento por 4 horas. Apresentou-se o problema de que a aderência entre o filme crescido e o substrato de safira não é boa, fato que podemos ver na fotografia de Microscopia Óptica apresentada na figura 4.19, onde podemos observar os prováveis sítios em que deveriam estar presentes cristais de diamante. Quanto ao filme crescido durante 20 horas, este apresenta a característica de um filme autosustentado. Podemos



Data taken Thu Sep 01 16:03:44 1994
Buffer 3(PL2107B.0), Rotated 0°, XY axes [nm], Z axis [nm]

Figura 4.15: *Imagem de AFM de um filme de diamante crescido sobre safira a uma pressão de 60 Torr, fluxo de $115 \text{ cm}^3/\text{min}$, temperatura de 600°C e tempo de 4 horas.*

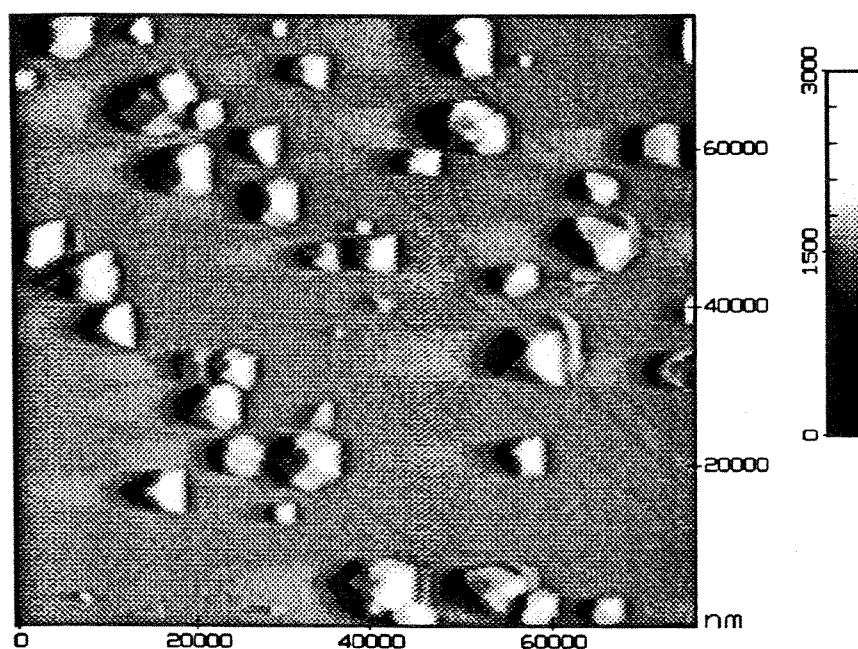


Figura 4.16: *Imagem de AFM de um filme de diamante crescidos sobre safira a uma pressão de 80 Torr, fluxo de $150 \text{ cm}^3/\text{min}$, temperatura de 600°C e tempo de 4 horas.*

ver uma fotografia SEM deste filme na figura 4.20. Para verificar que o filme da figura 4.20 está constituído por diamante foi feita uma análise Raman, obtendo-se como resultado a presença do pico característico do diamante[32], resultado apresentado na figura 4.21.



Figura 4.17: *Fotografia SEM do filme de diamante crescido a 100 Torr de pressão no reator, fluxo de hidrogênio de $170 \text{ cm}^3/\text{min}$ e tempo de crescimento de 8 horas. A espessura do filme é de $2,3 \mu\text{m}$. O aumento da fotografia é de 10000 vezes.*

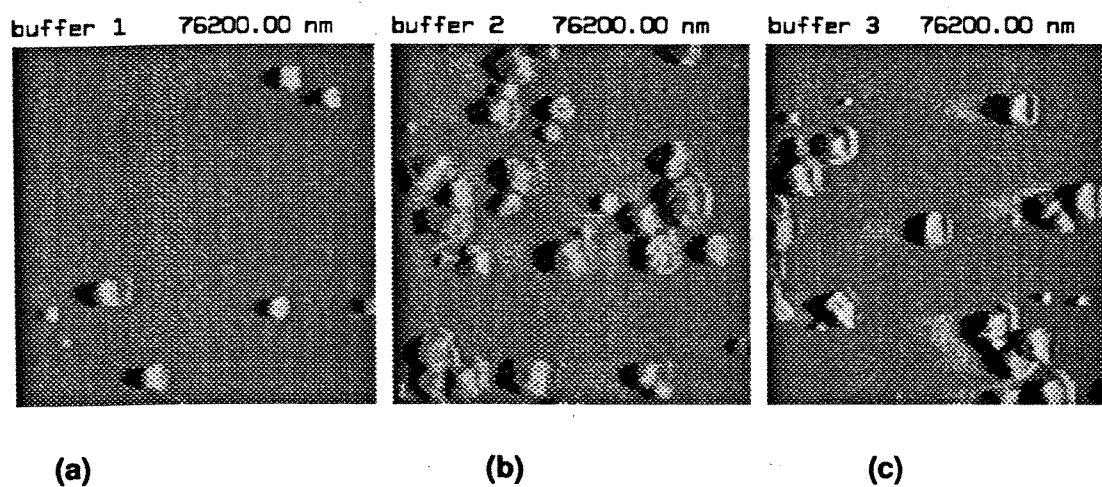


Figura 4.18: Comparação de três filmes com diferentes tempos de crescimentos. O filme (a) foi crescido durante 4 horas, o (b) por 12 horas e o (c) por 8 horas.

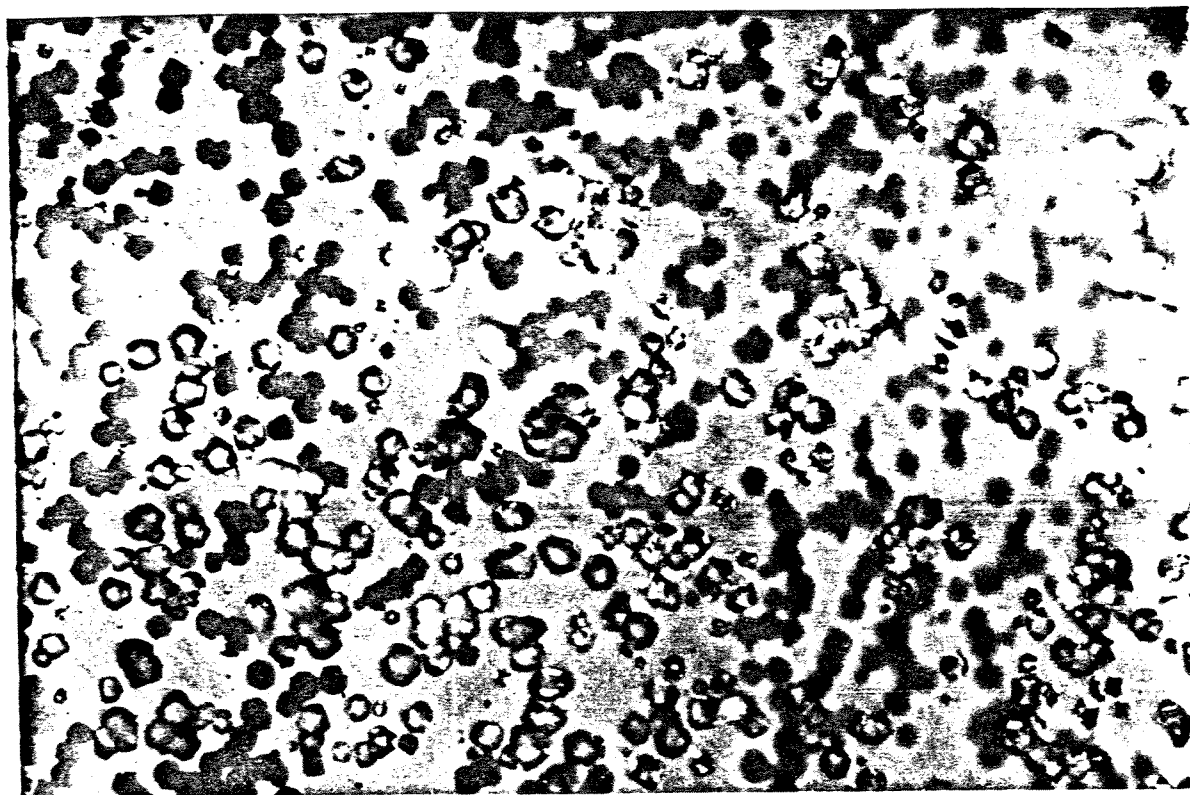


Figura 4.19: *Fotografia feita com Microscopia Óptica de um filme de diamante crescido a 100 Torr de pressão no reator, fluxo de hidrogênio de $170 \text{ cm}^3/\text{min}$, e tempo de crescimento de 8 horas. Nota-se os sítios onde provavelmente o diamante se descolou, possivelmente pela má aderência entre o filme e o substrato de safira. O aumento da fotografia é de 500 vezes.*



Figura 4.20: *Fotografia SEM do filme de diamante crescido a 100 Torr de pressão no reator, fluxo de hidrogênio de $170 \text{ cm}^3/\text{min}$ e tempo de crescimento de 20 horas. Este filme é autosustentado. O aumento da fotografia é de 1800 vezes.*

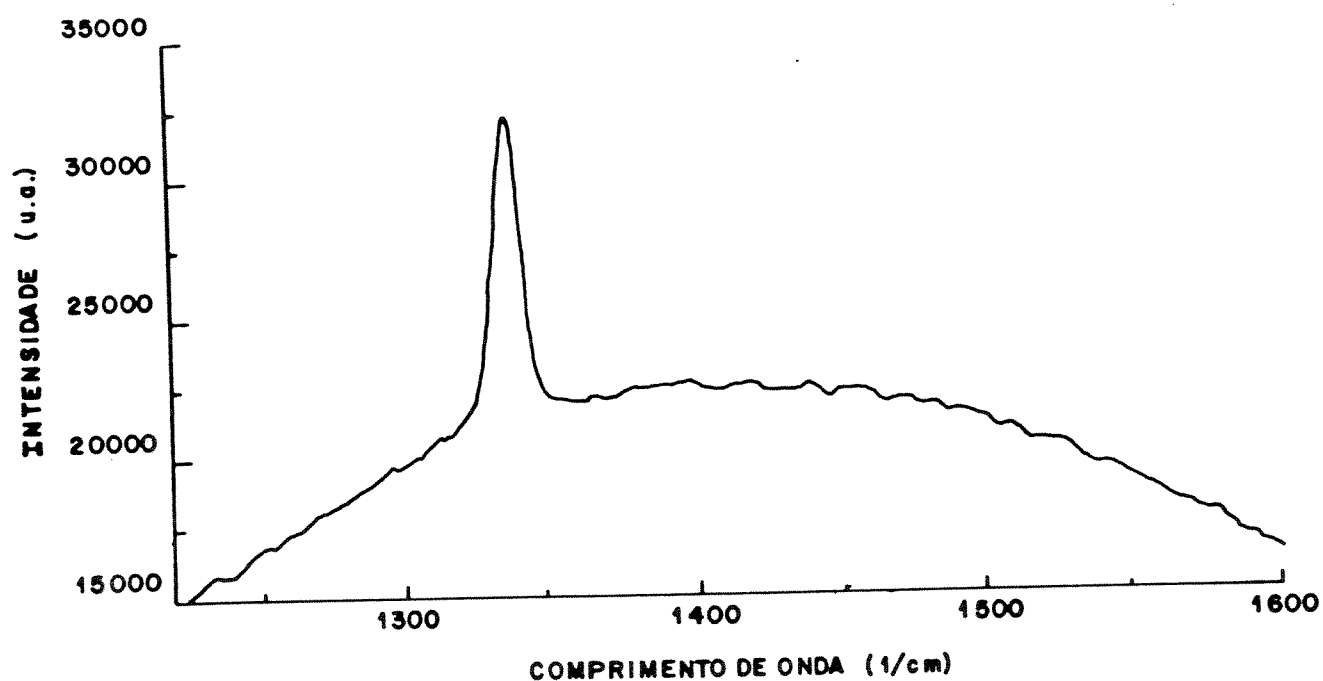


Figura 4.21: *Pico característico de diamante na Espectroscopia Raman correspondente ao filme crescido a uma pressão no reator de 100 Torr, fluxo de hidrogênio de 170 cm³/min e um tempo de crescimento de 20 horas.*

Capítulo 5

Conclusões

Demonstramos a viabilidade do crescimento de filmes de diamante sobre safira a partir tanto de uma mistura líquida de etanol e acetona quanto de uma mistura gasosa de metano e hidrogênio. O interesse em crescer filmes de diamante sobre safira é devido às diversas aplicações da safira, em particular em microeletrônica. O crescimento dos filmes de diamante sobre os substratos de safira fez-se com diversos parâmetros de crescimento, podendo obter filmes de diversas morfologias. Também foram encontradas condições de crescimento que favorecem a formação de outras fases do carbono.

Analisando os resultados desta tese podemos esperar que quando o crescimento é feito a partir da mistura líquida de etanol e acetona, pressões menores de 100 Torr no reator favoreçam o surgimento da fase gráfitica e o desenvolvimento de filmes de quase-diamante. Encontramos que pressões de 100 a 120 Torr no reator, com temperaturas do substrato entre 500 e 650°C e fluxo de gás reagente de 150

a $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ favorecem o crescimento de filmes de diamante sobre a safira, com diversas morfologias. No caso do crescimento a partir da mistura gasosa de metano e hidrogênio a pressões superiores a 60 Torr no reator é favorecido o crescimento de filmes de diamante. A análise pela espectroscopia Raman confirmou a presença do diamante nos filmes que foram crescidos nas condições indicadas. Também observou-se que o tempo de crescimento melhora a cristalinidade do filme, a sua coalescência e o tamanho dos cristais de diamante. O facetamento dos cristais apresentou-se preferencialmente nas direções $\{100\}$ e $\{111\}$ tanto para os filmes crescidos a partir da mistura líquida de etanol e acetona, quanto para os filmes crescidos a partir da mistura gasosa de metano e hidrogênio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] K. E. Spear. Diamond - Ceramic Coating of the Future. J. Am. Ceram. Soc., 72(2) 171-191 (1989).
- [2] Diamond Films. Evaluating the Technology and Opportunities. Technical Insights Inc., Englewood/Fort Lee, NJ.
- [3] W. Zhu, B. R. Stoner, B. E. Williams, and J. T. Glass. Growth and Characterization of Diamond Films on Nondiamond Substrates for Electronic Applications. Proc. of the IEEE, 79(5), 621-646 (1991).
- [4] R. Ramesham and T. Roppel. Selective Growth of Polycrystalline Diamond Thin Films on a Variety of Substrates Using Selective Damaging by Ultrasonic Agitation. J. Mater. Res., 7(5), 1144-1151 (1992).
- [5] W. Zhu, P.C. Yang, and J.T. Glass. Oriented Diamond Films Grown on Nickel Substrates. Appl. Phys. Lett., 63(12), 1640-1642 (1993).
- [6] W. Y. Ching and Y.N. Xu. First-Principles of Electronic, Optical and Structural Properties of α -Al₂O₃. J. Am. Ceram. Soc., 77(2) 404-11 (1994).

- [7] R. H. French. Electronic Band Structure of Al_2O_3 with Comparison to AlON and AlN. J. Am. Ceram. Soc., 73 (3) 477-89 (1990).
- [8] C. T. McLeod, J. Kastner, T. Carbone, and J. Starr. Aluminas for Tomorrow's Ceramics. Proceedings of the Conference on Raw Materials for Advanced and Engineered Ceramics. 1233-1243, Feb. 1985.
- [9] J.P. Colinge. Silicon-on-Insulator MOS Devices for Integrated Circuit Applications. Hewlett-Packard Journal, 87-93, Feb. 1988.
- [10] J. Lewis, D. Schwarzenbach, and H. D. Flack. Electric Field Density in Corundum, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Acta Crystallogr. A38, 733-39 (1982).
- [11] P. Aldebert and J. P. Traverse. Neutron Diffraction Study of Structural Characteristics and Ionic Mobility of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at High Temperatures. J. Am. Ceram. Soc., 65(9), 460-464(1982).
- [12] Ralph W. G. Wyckoff. Crystal Structures, Vol. 2. Interscience Publishers, 2^a edição, New York.
- [13] R. Ramesham, T. Roppel, R. W. Johnson, and J. M. Chang. Characterization of Polycrystalline Diamond Thin Films Grown on Various Substrates. Thin Solid Films. 212, 96-103 (1992).
- [14] J. C. Angus, W. Yaxin, and S. Mahendra. Metastable Growth of Diamond and Diamond-Like Phases. Annu. Rev. Mater. Sci. 21, 221-248 (1991).

- [15] C. R. Rodrigues. Síntese e Caracterização de Diamantes pelo Método CVD para Aplicação em Dispositivos Eletrônicos. Tese de doutorado. UNICAMP. 1993.
- [16] W. G. Eversole, Synthesis of Diamond, U. S. Patent 3.030.187 and 3.003.188 (1962).
- [17] J. C. Angus, H. A. Will, and W. S. Stanko. Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition. J. Appl. Phys., 39, 2915-2922 (1968).
- [18] B. V. Deryagin, D. V. Fedoseev, B. V. Spitsyn, D. V. Lukyanovich, B. V. Ryabov, and A. V. Lavrentev. Filamentary Diamond Crystals. J. Crystal Growth 2, 380-384 (1968).
- [19] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, and B.V. Derjaguin. Vapor Growth of Diamond on dDiamond and Other Surfaces. Journal of Crystal Growth 52, 219-226 (1981)
- [20] Y. Matsui, S. Matsumoto, and N. Setaka. TEM-Electron Energy Loss Spectroscopy Study of the Diamond Particles Prepared by the Chemical Vapour Deposition from Methane. J. of Mater. Sci. Lett. 2 , 532-534 (1983).
- [21] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, and N. Setaka. Diamond Synthesis from Gas Phase in Microwave Plasma. J. of Crystal Growth 62, 642-644 (1983).
- [22] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka. Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane. Jpn. J. of Appl. Phys., 21(4), L183-L185 (1982).
- [23] F. W. Sears, e G. L. Salinger. Termodinâmica, Teoria Cinética e Termodinâmica Estatística. Terceira edição. Editora Guanabara Dois S.A. 1979, Rio de Janeiro, Brasil.

- [24] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics, sixth edition, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [25] C. Kittel. Física Térmica. Editorial Reverté, S. A., 1973, Barcelona, España.
- [26] L. Landau et E. Lifchitz. Théorie de l'Élasticité. Editions Mir, Moscou, 1967.
- [27] H.B. Huntington. The Elastic Constants of Crystals. Academic Press, New York 1958.
- [28] F. G. Celii and J. E. Butler. Diamond Chemical Vapor Deposition. Ann. Rev. Phys. Chem. 42, 643-684 (1991).
- [29] J. L. Vossen, John L., and K. Werner. Thin Film Processes. Academic Press, New York, 1978.
- [30] G.S. Heavens. Thin Film Physics. Methuen & Co Ltd. New York, 1970.
- [31] M. Frenklach. The Role of Hydrogen in Vapor Deposition of Diamond. J. Appl. Phys. 65(12), 5142-5149 (1989).
- [32] D. S. Knight and W. B. White. Characterization of Diamond Films by Raman Spectroscopy. J. Mater. Res.,4(2), 385-393 (1989).
- [33] M. A. George, A. Burger, W. E. Collins, J. L. Davidson, A. V. Barnes, and N. H. Tolk. Investigation of Nucleation and Growth Processes of Diamond Films by Atomic Force Microscopy. J. Appl. Phys. 76 (7), 4099-4106 (1994).
- [34] Q. Lichang, P. Xin, Y. Peichun, X. Zhenwu, L. Er kai, and H. Li. Preparation and Characterization of Optically High Quality Diamond Films. Proc. of Int. Conf. on Appl. of Diamond Films and Related Materials. 213-216. (1991).

- [35] C. Willingham, T. Hartnett, C. Robinson, and C. Klein. Polycrystalline Diamond for Infrared Optical Applications Prepared by the Microwave Plasma and Hot Filament Chemical Vapor Deposition Techniques. Proc. of Int. Conf. on Appl. of Applications of Diamond Films and Related Materials. 157-161. (1991).