

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)  
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE  
COMPUTAÇÃO (FEEC)  
DEPARTAMENTO DE MÁQUINAS, COMPONENTES  
E SISTEMAS INTELIGENTES (DMCSI)

Morfologia dos Filmes de Diamante Depositados por  
Chama de Combustão Oxi-Acetileno

Autor : Edgar Alberto de Brito  
Orientador : Prof. Dr. Ioshiaki Doi

9408164

Este exame corresponde a defesa final da tese  
defendida por Edgar Alberto de Brito  
e aprovada pela Comissão  
Jugadora em 22/05/97  
Ioshiaki Doi  
Orientador

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

CAMPINAS - SP  
MAIO DE 1997

UNIDADE BC  
 N.º CHAMADA:  
711unicamp  
B777m  
 V. Es.  
 TOMPO BU/ 310,12  
 PROG. 284/97  
 C  D   
 PREÇO R\$11,00  
 DATA 12/07/97  
 N.º CPD

CM-00 099 30 4-0

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

B777m

Brito, Edgar Alberto de  
 Morfologia dos filmes de diamante depositados por  
 chama de combustão oxi-acetileno / Edgar Alberto de  
 Brito.--Campinas, SP: [s.n.], 1997.

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

1. Combustão. 2. Filmes finos de diamante. I. Doi,  
 Ioshiaki. II. Universidade Estadual de Campinas.  
 Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III.  
 Título.

Dedico este trabalho aos meus pais Edgar e Neide e aos meus filhos  
Eduardo e Danielle.

## Agradecimentos

São poucas as oportunidades que temos na vida de agradecer publicamente o auxílio que recebemos para a realização de um trabalho. Uma vez que tenho esta oportunidade gostaria de compartilhar a alegria de ver finalizada esta tarefa agradecendo às seguintes pessoas :

Ao Prof. Dr. Ioshiaki Doi, meu orientador, pelo incentivo, dedicação e apoio constante ao longo destes anos de pós-graduação e trabalho, sem o qual seria difícil a sua realização.

Ao Prof. Dr. Cesar B. Pagan pela discussão, apoio e incentivo.

Aos amigos Edwin, Yasushi, Daniella, Margareth, Juan Carlos, Ricardo e Chang pelo entusiasmo e encorajamento que me deram nas horas mais difíceis e a Graziella pela convivência de todos os dias e da sua companhia agradável.

Ao Gil, pelos serviços de oficina mecânica e confecção das peças do dispositivo.

A Rita Jacon da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Alfredo Rodrigues do IFGW-UNICAMP e Dailton do IG-UNICAMP pelas medidas de Espectroscopia Raman.

Ao DSIF pelo uso do microscópio óptico.

Ao DMCSI pelo apoio e oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro recebido durante a realização deste trabalho.

Aos amigos Rodolfo, Elias, Anselmo e Anderson meus companheiros de “*república*” e das reuniões gastronômicas e ao Pato (Patrício) e ao Sebastião pela convivência agradável desses anos.

Aos amigos irmãos “*companheiros de mi vida*”, Bóia (Ricardo), Mola (Marcos) e Skin (Airton) que não me esqueceram nas suas lembranças e que não poderia deixar de mencioná-los pela força que me deram durante todos estes anos.

À Sandra, companheira da luta e esforço, com todo o amor e carinho pelos dias ao qual passamos juntos e pela luz que ela soube colocar nos momentos mais difíceis.

## RESUMO

A síntese de diamante por chama de combustão tem despertado interesse de vários pesquisadores pela sua simplicidade e flexibilidade experimental, pois os crescimentos podem ser realizados em ambiente aberto à pressão atmosférica sem necessidade de câmaras especiais de confinamento, equipamentos de vácuo e fontes externas para o fornecimento de energia ao sistema. A energia necessária para ativação dos gases é fornecida pelas reações químicas de combustão. Aliada a esses fatos, o método apresenta ainda alta taxa de crescimento e possibilidade de obtenção de filmes de alta qualidade.

Além da distribuição radial das espécies, outra característica do método de combustão é a alta velocidade dos gases que alteram a cinética e as espécies químicas no ambiente de crescimento, produzindo rápidas mudanças na morfologia e estrutura dos filmes depositados.

Neste trabalho, estudamos a variação da morfologia dos filmes de diamante depositados em substrato de silício pelo método de combustão de oxi-acetileno, considerando a influência da temperatura de deposição e a taxa de mistura de gases. Os estudos foram efetuados à taxa de mistura  $R=[O_2/C_2H_2] = 1$  variando a temperatura de 600 a 1050 °C e à taxa variável de 0.80 a 1.05 mantendo a temperatura constante de 900°C para analisar, respectivamente, os efeitos da temperatura e da taxa.

Os resultados desses estudos mostraram uma morfologia predominada por cristais de estruturas octaédricas nos filmes obtidos em condições de  $R=1$  à temperaturas menores que 900°C e estruturas cubo-octaédricas para deposições efetuadas com as temperaturas maiores do que 900°C. À temperatura constante de 900°C foram observadas a presença de estruturas do tipo esféricas e cauliformes nos filmes depositados com  $R$  menores do que 0.85, e estruturas do tipo octaedrais com  $R$  maiores do que 0.85. As medidas Raman efetuadas nessas amostras mostraram espectros com picos intensos e estreitos em  $1332\text{ cm}^{-1}$ , revelando a deposição de filmes de boas qualidade.

## ABSTRACT

The diamond synthesis using an oxyacetylene combustion flame method is particularly interesting in view of its simplicity, low cost of experimental apparatus, experimental flexibility, as well as due to the high growth rates and the high quality diamond films depositions that can be achieved. Since the diamond growth takes place under atmospheric conditions, expensive vacuum chambers and devices for the external energy sources are not required. The flame provides its own environment for diamond growth and the combustion chemical reactions an energy necessary for the activation of the gases.

Besides the flame's characteristics of the species and substrate temperature radial profile distribution, the high burning velocity of gases change the kinetic and the chemical species in the growing environment, leading to fast changing the structure and morphology of the deposited films.

In this work, we studied the influence of deposition temperature and premixed gas flow ratio  $R$  of  $O_2$  to  $C_2H_2$ , resulting from changes in the values of these process parameters, on the morphology of diamond films deposited by the oxy-acetylene combustion flame method using silicon substrate. Analyzed diamond films were grown under  $R=1$  with temperatures of 600 to 1050°C and with  $R$  from 0.80 to 1.05 at a temperature of 900°C.

The results showed that octahedral structure predominates on the morphology of diamond films deposited with temperatures below 900°C and  $R=1$ , and presence of cubo-octahedral crystals with temperatures higher than 900°C. With fixed deposition temperature of 900°C, the formation of cauliflower and ball-like structures was observed when  $R < 0.85$ , and octahedral structures when  $R > 0.85$ . The Raman spectra of these samples showed high intensity narrow width peaks centered at  $1332\text{cm}^{-1}$ , indicating high quality of the deposited diamond films.

# ÍNDICE

<b>AGRADECIMENTOS</b>	ii
<b>RESUMO</b>	iii
<b>ABSTRACT</b>	iv
<b>CAPÍTULO 1</b>	
<b>INTRODUÇÃO</b>	1
1.1 - Propriedades e Aplicações do Diamante	1
1.2 - Breve Histórico da Síntese de Diamantes a Baixas Pressões	8
1.3 - Objetivos da Tese	18
Referências Bibliográficas	21
<b>CAPÍTULO 2</b>	
<b>MÉTODO DE DEPOSIÇÃO POR COMBUSTÃO OXIACETILENO</b>	24
2.1 - Principais Características do Método de Combustão	24
2.2 - Estrutura da Chama de Combustão Oxiacetileno	26
2.3 - Mecanismo de Deposição do Diamante em Combustão de OxiAcetileno	28
2.4 - Parâmetros que Influenciam a Deposição	33
2.5 - Variações do Método de Deposição por Chamas de Combustão	43
Referências Bibliográficas	47
<b>CAPÍTULO 3</b>	
<b>SÍNTESE DO DIAMANTE POR COMBUSTÃO OXIACETILENO</b>	51
3.1 - Dispositivo e Montagem Experimental	51
3.2 - Procedimento Experimental e Parâmetros de Crescimento	53
3.3 - Caracterização e Análise das Amostras	56
<b>CAPÍTULO 4</b>	
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	57
4.1 - Morfologia e Medidas Raman	57
4.1.1 - Influência da Taxa de Fluxo dos Gases R	57
4.1.2 - Influência da Temperatura do Substrato	78
4.2 - Taxa de Deposição e Tamanho dos Cristais	89
4.3 - Qualidade Raman das Amostras	94
Referências Bibliográficas	99
<b>CAPÍTULO 5</b>	
<b>CONCLUSÕES</b>	100

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 - Propriedades e Aplicações do Diamante

O diamante é conhecido desde a antiguidade, embora sua época precisa seja desconhecida. Pelo fato da sua raridade e beleza, tornou-se objeto de ostentação e ornamentação, e símbolo de poder e riqueza. Ainda hoje a sua utilização mais importante e estabelecida é como pedra preciosa, tanto é que quando falamos a palavra “diamante”, quase sempre a primeira idéia que fazemos à respeito é o de um “brilhante”. O seu nome que tem origem na palavra grega “*adamas*” e significa “inconquistável, invencível”, caracteriza muito bem este cristal de rara beleza, de maior dureza e imune a ação do tempo.

Entretanto, além da beleza incomparável quando lapidado e polido, do ponto de vista de material, o diamante é também um material fantástico com suas propriedades e características únicas, ideais para diversas aplicações tecnológicas como material avançado.

A extrema dureza do diamante é uma de suas propriedades que mais conhecemos. É o mais duro entre todos os materiais, capaz de riscar e cortar qualquer outro tipo de material conhecido, desde vidro a cerâmica. Por esta razão ele tem sido empregado como abrasivo, para polimentos, para furar e em ferramentas de corte e de usinagem. Entre as suas propriedades mecânicas, podemos ainda citar o seu baixíssimo coeficiente de atrito, comparável ao do teflon, o que aliada à sua dureza, faz com que seja ideal para revestimentos de partes móveis como mancais, rolamentos e eixos mecânicos. É também resistente ao calor e a maioria dos produtos químicos (ácidos e bases) a temperatura ambiente, o que torna seu emprego interessante para ambientes químicamente corrosivos como em reatores químicos e nucleares.

As características do diamante como material não estão restritas, no entanto, somente às qualidades acima mencionadas. As suas propriedades físicas, químicas, elétricas, mecânicas, térmicas e ópticas são na maioria extremas. A combinação destas propriedades excepcionais faz do diamante um material atrativo para uma vasta gama de aplicações potenciais nas diversas áreas que se estendem da microeletrônica, óptica e medicina.

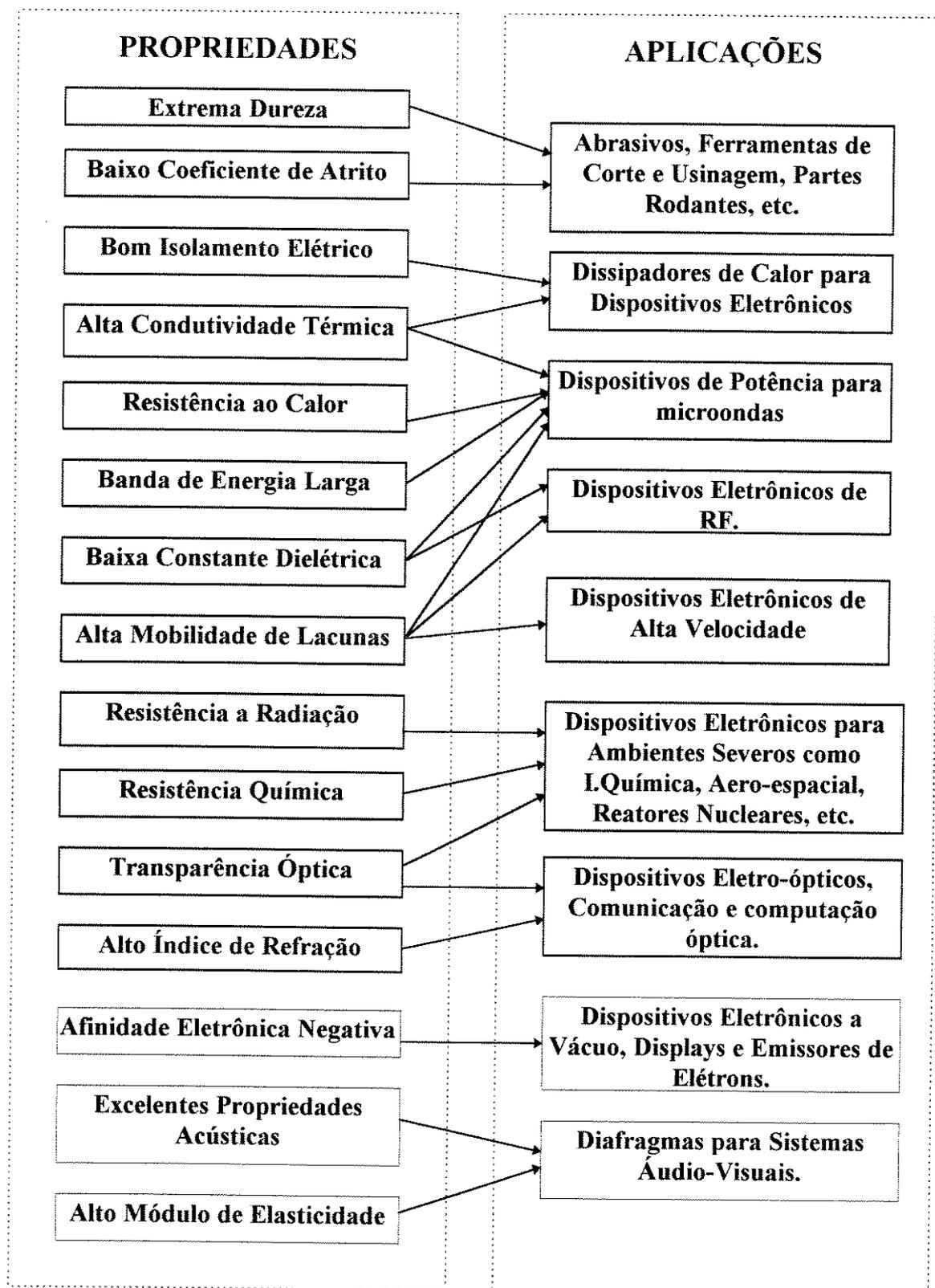
Os diamantes naturais são classificados segundo as suas propriedades ópticas e elétricas, e das impurezas que eles contém, em 4 (quatro) tipos ou grupos; 1a, 1b, 2a e 2b [1]. A tabela 1.1 apresenta de forma resumida esta classificação e a tabela 1.2 as suas principais propriedades [2]. E a figura 1.1 mostra o relacionamento dessas propriedades com as suas possíveis aplicações [3].

**Tabela 1.1 :- Classificação do Diamante Natural [1]**

tipo 1a	A maioria dos diamantes naturais, 98 % são deste tipo. Contém até 0.1% de nitrogênio agregados na sua estrutura. São ópticamente transparentes para $\lambda > 320$ nm. O Nitrogênio que contém induz a absorção no infravermelho e limita a condutividade térmica para a ordem de 9 watts por $\text{cm}^{-1} \times \text{K}^{-1}$ a temperatura ambiente. A resistividade elétrica é maior que $10^{16} \Omega\text{-cm}$ .
tipo 1b	Somente 1% dos diamante naturais enquadram neste tipo, enquanto os sintetizados por HPHT são tipicamente deste tipo. Contém até 0.2 % de nitrogênio incorporado na sua rede cristalina. As propriedades ópticas, térmicas e elétricas deste tipo de diamantes são similares aos do tipo 1a.
tipo 2a	Bastante raro. Praticamente não contém nitrogênio. São transparente a ultravioleta acima de $\lambda = 225$ nm. A condutividade térmica a temperatura ambiente é de $26 \text{ Wxcm}^{-1} \times \text{K}^{-1}$ e a resistividade elétrica maior que $10^{16}$ ohm-cm.
tipo 2b	Os diamantes deste tipo são extremamente raros. Virtualmente são livres de nitrogênio, mas contém pequenas quantidades de boro na sua estrutura. Cor azulada, resistividade elétrica de 10 - 1000 ohm-cm e apresentam propriedade semicondutora do tipo p.

**Tabela 1.2 : - Propriedades Principais do Diamante [2]**

Propriedades	Valores	Unidades
Dureza	$1.0 \times 10^4$	kg/mm <sup>2</sup>
Densidade	3.52	g/cm <sup>3</sup>
Coefficiente de atrito	0.03	adimensional
Módulo de Young	1.22	GPa
Condutividade térmica (à temperatura ambiente)	20.0	w/cm x K
Coefficiente de expansão térmica	$1.1 \times 10^{-6}$	1/K
Constante dielétrica (à temperatura ambiente)	5.7	adimensional
Rigidez dielétrica	$1.0 \times 10^7$	V/cm
Banda de energia	5.45	eV
Resistividade	$10^{13} - 10^{16}$	ohm-cm
Mobilidade dos elétrons	2200	cm <sup>2</sup> /V x seg.
Mobilidade das lacunas	1600	cm <sup>2</sup> /V x seg.
Velocidade de saturação dos elétrons	$2.7 \times 10^7$	cm/seg.
Velocidade de saturação das lacunas	$1.0 \times 10^7$	cm/seg.
Função de trabalho	negativa	sobre superf. <111>
Velocidade do som	$1.8 \times 10^4$	m/seg.
Índice de refração (em 591 nm)	2.41	adimensional
Transmitância óptica (do nm a infravermelho longínquo)	225	adimensional
Ponto de fusão	4000	°C
Constante da rede (para estrutura cúbica)	3.57	Å



\* adaptada do K.E. Spear, ref.[3].

**Figura 1.1: - Relação das Propriedades do Diamante e Suas Potenciais Aplicações**

Na literatura encontramos vários artigos excelentes como os do Spear [3], Angus [4,5] e DeVries [6], que tratam extensamente sobre propriedades, características, assim como as aplicações do diamante. Nesta secção, abordaremos este assunto de forma sucinta, correlacionando algumas das propriedades do diamante com as suas possíveis aplicações.

Conforme a tabela 1.1, quase a totalidade dos diamantes encontrados na natureza são do tipo 1a e 1b, e contém quantidades substanciais de nitrogênio. Os diamantes do tipo 2a e 2b são bastante raros e se caracterizam por conterem quantidades extremamente baixas de nitrogênio incorporados na sua rede cristalina.

Os cristais de diamante natural do tipo 2b são geralmente azuis, altamente puros apesar de conterem pequenas quantidades de boro e são extremamente raros. O boro é a impureza responsável por esta coloração azulada e pela propriedade semicondutora do tipo p. O diamante deste tipo apresenta resistividade da ordem de 10 - 1000 ohm-cm, enquanto a maioria dos demais, são altamente isolantes com resistividade de  $10^{13}$  -  $10^{16}$  ohm-cm.

Como os diamantes dos tipos 2a e 2b, contém pouco nitrogênio, são excelentes condutores térmicos. A sua condutividade térmica é aproximadamente 5 (cinco) vezes superior a do cobre e é a mais alta que qualquer outro material sólido. Estes diamantes são também eletricamente isolantes, constituindo-se portanto num material ideal como dissipadores de calor para dispositivos eletrônicos [3,7,8].

Os dissipadores revestidos de diamante apresentam uma vantagem adicional de que os mesmos podem ser fabricados em dimensões substancialmente maiores que os dispositivos eletrônicos. Assim, ao invés de dissipar o calor gerado em cada um dos seus componentes individualmente, como são realizados hoje, poderiam somente com uma única camada de diamante, dissipar os calores gerados pelos circuitos integrados como um todo. A utilização de dissipadores de calor deste tipo proporcionaria níveis maiores de integração

com a conseqüente redução das dimensões dos chips. Os dissipadores de calor feitos com diamante possibilitaria assim, o aumento da capacidade de integração dos dispositivos em uma única pastilha, solucionaria as limitações operacionais dos circuitos VLSI, bem como tornaria mais flexível a realização dos projetos dos circuitos ULSI [2,8].

As características ópticas do diamante também são bastante atraentes com transparência até comprimentos de onda de 220 nm em cristais que contém baixa quantidade de nitrogênio. São ideais no emprego de janelas que requerem proteção à radiação, resistência a fraturas térmicas, rápida dissipação do calor, tais como em satélite e em lasers de elétrons livres. Por outro lado, devido ao seu alto índice de refração, os filmes de diamante podem também ser aplicados como filtros ou coberturas antireflexivas de materiais detetores de infravermelho. Devido as excepcionais propriedades ópticas, os diamantes apresentam ainda potencialidade de aplicações no campo de comunicações e computação óptica [3].

A aplicação do diamante se estende ao campo da medicina e da bioengenharia pois trata-se de material biocompatível. Além da utilização em instrumentos como bisturis, brocas de dentistas, etc., pode ser empregado na cobertura de materiais biomédicos (prótese, articulações, etc.) e na fabricação de biosensores [3].

O diamante apresenta também propriedade acústica excepcional [3]. A alta velocidade de propagação do som e o alto módulo de elasticidade, aliado a sua leveza devido ao baixo peso, propicia uma combinação de propriedades ideais de revestimentos para diafragmas de autofalantes. A utilização de revestimentos de diamante nestes dispositivos proporcionaria na reprodução do som o deslocamento das faixas de frequências para maiores do que 50 KHz, na sua característica resposta-frequência do som abaixo de 100 decibéis.

Dentre esta variedade de aplicações em potencial do diamante, no entanto, talvez as aplicações deste material em que se desperta maior interesse e

expectativa, sejam na área de eletrônica e optoeletrônica [2,7]. Devido a estabilidade física, química e propriedades excepcionais, o emprego do diamante é bastante promissor tanto como componente passivo quanto como componente ativo. Conforme mencionados anteriormente, as suas qualidades tornam ideais para utilizações como em dissipadores de calor e para o encapsulamentos de dispositivos eletrônicos, ou ainda, como finas membranas diamantadas que podem ser usadas como suporte de máscaras para a fabricação de dispositivos eletrônicos por litografia de raio-X [3,6,9].

Quando puros, os diamantes são altamente isolantes mas podem ser transformados em semicondutores do tipo p ou n, de bandas de energia larga de 5.45 eV, fazendo-se a dopagem com impurezas apropriadas [8]. Assim, a rara combinação de suas propriedades como alta condutividade térmica, resistividade, alta mobilidade dos portadores, baixa constante dielétrica, banda de energia larga e alta tensão de ruptura dielétrica [1-3,8], faz com que o diamante dopado seja bastante atrativo e promissor para fabricação de dispositivos de potência de alta velocidade e em especial, os dispositivos que requerem condições operacionais severas como alta temperatura, radiação, alta frequência e alta potência [8]. Várias pesquisas têm mostrado a aplicabilidade destes semicondutores de diamante na fabricação de dispositivos eletrônicos [8,10,11] e de microsensores [12,13].

Uma outra aplicação importante do diamante é na fabricação de cátodos frios. Levando em consideração a afinidade eletrônica negativa [2,14], o diamante pode ser empregado na fabricação de dispositivos eletrônicos a vácuo, tais como válvulas para altas frequências e outros dispositivos para microondas, displays, chaves ultra-rápidas, micro-sensores e emissores intensos de elétrons [15,16].

## 1.2 - Breve Histórico da Síntese de Diamantes a Baixas Pressões

As propriedades e características apresentadas no item 1.1 são as dos diamantes naturais. Apesar de muitas destas propriedades superiores serem conhecidas há bastante tempo, a sua utilização na maioria das aplicações em que o material apresenta a sua potencialidade, não foi explorada até os tempos atuais, devido a escassez e da inexistência do diamante natural na forma e características adequadas para a maioria dessas aplicações em potencial.

Com a descoberta e o desenvolvimento das técnicas capazes de sintetizar artificialmente o diamante, principalmente a baixas pressões e temperaturas, ou seja, a partir da fase em que o diamante é termodinamicamente metaestável, há aproximadamente 20 anos, tornou-se próximos da exequibilidade a exploração das possíveis aplicações dos diamantes.

As tentativas de obtenção do diamante não é tão recente, podendo se dizer que ela foi uma busca incessante pelos químicos desde o século XVIII. Lavoisier foi o primeiro a demonstrar em 1772, que o produto da combustão de compostos orgânicos era dióxido de carbono  $\text{CO}_2$  [5]. A composição do diamante de que este era uma forma cristalina do carbono, foi estabelecida por S. Tennant em 1797. Queimando a mistura de diamante em pó e o grafite em pesos iguais, Tennant, obteve como resultado quantidade igual em peso de dióxido de carbono, demonstrando que tanto o grafite como o diamante eram constituídos basicamente de um mesmo elemento, o carbono [5]. A confirmação de que o diamante, grafite e os amorfos são formas alotrópicas do carbono, foi demonstrada somente anos bem mais tarde, no começo deste século por W. H. Bragg e W. L. Bragg através da cristalografia de raio-X [17].

Aparentemente, no final do século passado, em 1880, o químico escocês J. B. Hannay, obteve sucesso na síntese desse cristal. Tendo o conhecimento das informações acima mencionadas dos experimentos de Lavoisier e de Tennant, Hannay, utilizando a mistura composta de parafina e lítio, primeiro como fonte

de carbonos e o segundo como catalisador, aqueceu a mistura em um barril de aço até a incandescência. Ele obteve pequenas partículas de diamante, provavelmente devido a combinação do hidrogênio da parafina com o lítio, fazendo com que o carbono atingisse condições de pressão e temperatura que pudesse cristalizar em forma de diamantes [3,5]. Mais de uma década depois, em 1893, o químico francês Henri Moissan buscou também a síntese desse material, submetendo a mistura de carbono puro com ferro, aquecido em forno de arco elétrico a uma temperatura aproximada de 4000 °C, a uma pressão bastante alta fazendo-se rapidamente o resfriamento em banho de água fria. Mas, apesar de repetidas experiências, Moissan não obteve sucesso na obtenção do diamante [5].

Um dos primeiros relatos que se tem notícia da produção de diamantes sintéticos a partir de gases a baixa pressão, é a de von Bolton datada de 1911. Ele procurou obter o crescimento sobre cristais de diamante, fazendo-se a decomposição do acetileno através de aquecimento por iluminação à 100 °C durante três semanas, na presença de vapor de mercúrio de amálgama fundida [3,6]. Apesar deste relato, não existe notícias da reprodução posterior do seu experimento que confirme os resultados alcançados. Os estudos da deposição de diamantes a partir de gases a baixa pressão, começaram a ser realizados de forma mais sistemáticos somente nas décadas de 50 e 60, tanto nos Estados Unidos quanto na antiga União Soviética, e na década de 70 no Japão.

Nesse ínterim, o desenvolvimento da termodinâmica e em especial o estabelecimento do diagrama de fase e os respectivos domínios de estabilidade do grafite e do diamante por Rossini e Jessup [18] em 1938, contribuíram para mostrar as possibilidades reais de síntese deste material. Estes estudos mostraram que o diamante é termodinamicamente estável somente a pressões altíssimas e o grafite a baixas pressões.

A partir destes estudos, os esforços para a obtenção deste material foram primeiramente voltados na exploração de pressões e temperaturas em que o diamante é estável, predominando dessa forma, os processos de altas pressões e

altas temperaturas ( HPHT - *High Pressure High Temperature*). Bridgman, Simon, Wentroff e outros [19,20], também contribuíram para a melhor compreensão da termodinâmica envolvida na síntese do diamante e no desenvolvimento do processo HPHT.

Em 1955 a *General Electric Company* anunciou a obtenção do diamante artificial, pela primeira vez, pelo método de alta pressão e alta temperatura (HPHT), utilizando um solvente catalítico metálico em pressões da ordem de 50 - 70000 atmosferas e temperaturas de 1200 - 1500 K [19,20].

Os diamantes obtidos por este processo, no entanto, não resultaram em produtos melhores que os existentes e podiam ser utilizados somente como substitutivo aos já estabelecidos para os diamantes naturais. A obtenção do diamante artificial de qualidade industrial por HPHT foi alcançada somente nos anos 70. A real possibilidade de aplicação do diamante se verifica somente com o sucesso de métodos por deposição química a partir da fase de vapor (CVD), removendo em parte as limitações no tamanho e possibilitando o controle das suas propriedades, que restringem o uso do diamante para as diversas aplicações.

Os métodos de síntese a partir de gases a baixas pressões, ou seja, na fase em que o diamante é termodinamicamente metaestável, começaram a ser estudados seriamente tanto nos Estados Unidos quanto na antiga União Soviética nos anos 50 e início dos anos 60, portanto, paralelamente ao desenvolvimento do processo HPHT.

A partir do início dos anos 50, Deryagin e seu grupo do Instituto de Físico-Química da Universidade de Moscou, na antiga União Soviética, inicia o desenvolvimento de um dos programas mais sérios e extensos da síntese do diamante a partir da fase metaestável, mas os seus experimentos e os resultados de suas pesquisas foram conhecidos no ocidente somente nos anos 60 e 70 [21-23]. Deryagin e seu grupo pesquisaram o crescimento de “*whiskers*” de diamante por processo catalítico vapor-líquido-sólido, a síntese do diamante a partir da decomposição de gases  $CBr_4$  e  $CCl_4$ , o crescimento epitaxial a partir de

hidrocarbonetos e misturas de hidrocarbonetos/hidrogênio, uso de pulsos de temperaturas para alternar o crescimento do diamante e remoção do grafite, e diferentes formas de reações de transporte do vapor. A taxa de deposição era bastante baixa, da ordem de Angstroms por hora. Devido a deposição simultânea do grafite, os experimentos eram realizados de forma cíclica com a sua remoção.

Pesquisas similares aos de Deryagin foram desenvolvidas também nos Estados Unidos, por William G. Eversole da Union Carbide, no final dos anos 40 e inícios de 50 [24]. Eversole estudou a síntese do diamante fazendo-se a passagem de diversos tipos de gases, entre eles o metano, CO e CO<sub>2</sub>, sobre o pó de diamante aquecido a temperaturas de 1000 a 1600 °C com pressões variando entre 0,1 a 1,0 mmHg. Além da taxa de deposição bastante baixa, juntamente com o diamante havia a codeposição do grafite. O processo de síntese requeria a sua realização em vários ciclos de crescimento, alternados pela remoção do excesso de grafite depositada e os experimentos, frequentemente interrompidos devido a necessidade de limpeza do reator.

J. C. Angus e seu grupo da Case Western University, sem o conhecimento dos trabalhos de Eversole, uma vez que este somente foi conhecido anos mais tarde em 1962 [24], nos anos 60 e inícios de 70, seguiram praticamente o mesmo caminho de Eversole e obtiveram resultados similares. Os trabalhos de Angus foram centrados na síntese do diamante a partir da deposição química da fase vapor sobre cristais de diamante, a partir de hidrocarbonetos e misturas de hidrocarbonetos e hidrogênio [25-27]. Angus e seu grupo demonstraram que os diamantes obtidos por este processo poderiam ser dopados com boro para produzir materiais semicondutores do tipo p a partir da mistura CH<sub>4</sub> - B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e estudou as taxas de deposição do diamante e grafite em misturas CH<sub>4</sub> - H<sub>2</sub> e etileno. Introduziram Fe nos substratos de diamantes como catalisador observando o crescimento de “*whiskers*” com taxas de 100 a 1000 vezes maiores do que com substratos sem o catalisador.

Desde os experimentos de von Bolton, todos esses grupos demonstraram independentemente resultados similares. Os métodos utilizados também apresentaram similaridades, com pós ou cristais de diamante como substratos, aquecimento, decomposição térmica de gases como metano e acetileno ou outro gás hidrocarboneto com alguma diluição de hidrogênio bem como a utilização de nenhuma forma de ativação dos gases. Uma das características principais desses métodos de crescimento era a deposição simultânea do carbono grafite e as taxas obtidas por estes processos eram bastante baixas, geralmente em torno de 1 - 10 nm/h, portanto distante dos interesses comerciais.

Com a introdução das técnicas de ativação do gás por Deryagin e seu grupo no final da década de 70 e início de 80, começa uma nova etapa das pesquisas em busca da síntese do diamante a partir de gases a baixa pressão. Utilizando estas técnicas, Deryagin e seu grupo mostraram ter alcançado um substancial aumento das taxas de crescimento (ordem de  $\mu\text{m/hora}$ ) e a redução ou eliminação da codeposição de grafite, assim como a deposição do diamante em diversos tipos de substratos [28,29]. O desenvolvimento desse grupo neste período incluem o uso de descargas em *glow* na decomposição de hidrocarbonetos, crescimento de cristais facetados em substratos não diamantados, uso de gases organometálicos na mistura, outros meios de ativação dos gases, além da utilização do excesso de hidrogênio no processo e sínteses por feixe de lasers. As contribuições mais significativas das pesquisas de Deryagin e seu grupo foram as descobertas da necessidade de utilização do gás hidrocarboneto com hidrogênio em excesso e de um meio de ativação do gás para produção do hidrogênio atômico assim como da importância do átomo de hidrogênio no processo de deposição do diamante para a remoção do grafite que se deposita simultaneamente e para o aumento da taxa de crescimento.

Na época, no entanto, os trabalhos de Deryagin foram recebidos com certo ceticismo e pouca credibilidade pelos pesquisadores do ocidente, até a divulgação

dos primeiros trabalhos pelos japoneses relatando o sucesso obtido na síntese do diamante adotando os mesmos princípios utilizados pelos russos.

Os japoneses que haviam iniciado suas pesquisas no começo dos anos 80, liderados por Setaka e Kamo do NIRIM (“*National Institute for Research in Inorganic Materials*”), em uma série de publicações [30-33], além de fazer descrições detalhadas do método de deposição dos filmes de diamantes por CVD (*Chemical Vapor Deposition*), relataram o sucesso da obtenção do diamante com taxas altas de crescimento ( 1-10 $\mu$ m/hora ) sobre variados tipos de substratos diferentes do diamante, mostrando ainda, a obtenção de cristais nitidamente facetados individualmente. Introduziram ainda outras técnicas como plasmas de RF e microondas, descargas DC e filamento quente para a ativação dos gases. O sucesso alcançado pelos japoneses na síntese do diamante com taxas de crescimento significativas e de interesse comercial, despertaram o interesse dos pesquisadores de todo o mundo, fazendo renascer e originando a atual corrida pela busca de melhores técnicas e condições de crescimento do diamante.

Desde a divulgação dos trabalhos pelos russos e japoneses mostrando a necessidade de inicialmente ativar os gases para posteriormente efetuar a deposição, várias dessas técnicas de crescimento de filmes de diamantes a baixas pressões foram desenvolvidas e têm sido utilizadas com sucesso. Essas técnicas podem ser classificadas em :

- a) - deposição química a partir da fase de vapor assistida por filamento quente [30,31];
- b) - deposição química a partir da fase de vapor assistida por plasma como plasmas RF [34], plasmas de microondas [32], plasmas DC [35], arco elétrico de corrente contínua [36] e jato de plasmas[37];
- c) - deposição por chama de combustão [38] e outros métodos [5,8].

O que diferencia estas técnicas de crescimento são as formas de ativação do meio gasoso que podem ser térmico, plasma, combustão, etc., ou seja, a energia de ativação do gás. A faixa de temperatura do meio ativo varia de uma técnica para outra, mas é de 2000K ou maior, pois somente com estas temperaturas é que se verifica a ativação dos gases, formando o hidrogênio atômico em abundância e altas concentrações de radicais livres extremamente reativos.

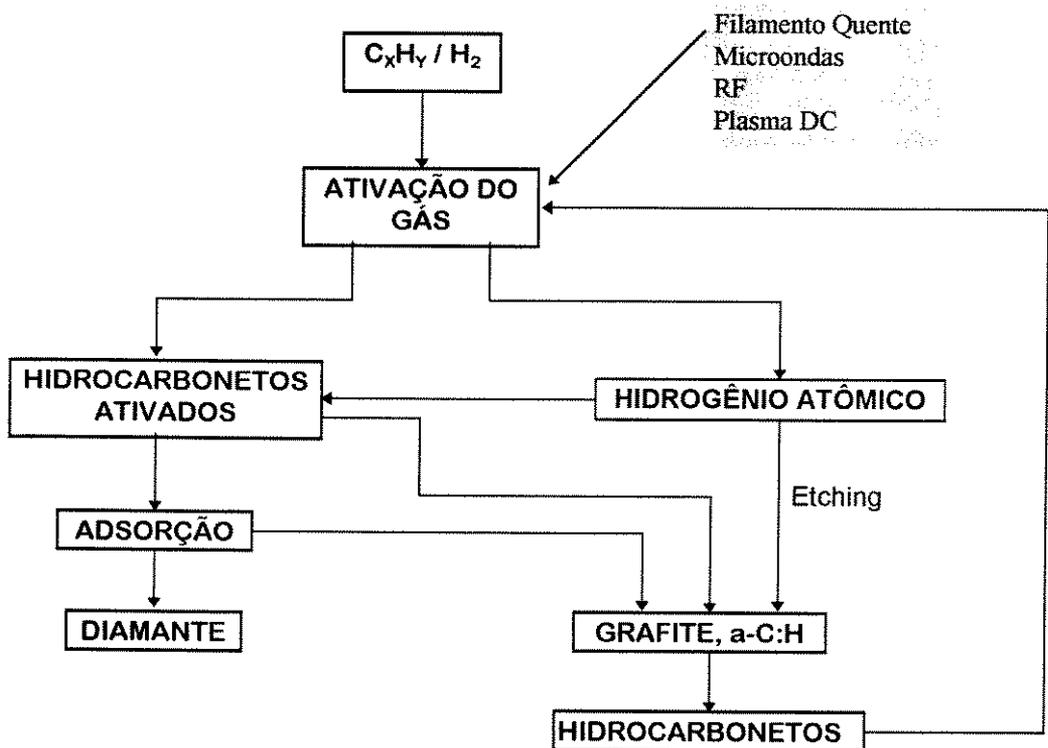
A capacidade de obtenção do filme está relacionada à combinação de fatores como fluxos, processos e fenômenos de transporte, difusibilidade e reações das espécies gasosas com a superfície. Outros aspectos como a nucleação, crescimento e deposição são consequências diretas da combinação destes fatores e ocorrem em qualquer tipo de sistema e são iguais em todos os métodos.

O processo de deposição do diamante em métodos CVD pode ser compreendido pelo mecanismo conceitual introduzido por Setaka [39] e ilustrado na figura 1.2. Conforme o esquema apresentado, o gás hidrocarboneto geralmente o metano e o hidrogênio são dissociados via um dos métodos de ativação formando o hidrogênio atômico e os radicais de hidrocarbonetos quimicamente ativos, que levam posteriormente via adsorção de superfície à formação do diamante. Percebe-se assim, desse mecanismo conceitual que apesar das condições de crescimento como temperatura, pressão e fontes gasosas utilizadas variarem de uma técnica para a outra, o fator responsável pelo crescimento do diamante é comum entre todas elas nos seguintes aspectos [39]:

- a) - presença de um gás ativado e altamente reativo em equilíbrio próximo da superfície em deposição,
- b) - o surgimento de determinadas espécies químicas em função da dissociação de gases e da presença de hidrogênio atômico acima de uma certa proporção em relação aos hidrocarbonetos.

Observa-se dessa figura, portanto, que todas as técnicas mencionadas estão baseadas na geração de hidrogênio atômico próximo da superfície em crescimento, procurando favorecer a organização do material com ligações covalentes do tipo  $sp^3$  em detrimento à formação de ligações  $sp^2$ , evitando a formação de outras fases de carbono como grafite e os amorfos.

A técnica de deposição química a partir da fase de vapor assistida por filamento quente é uma das mais simples dentre as demais técnicas empregadas para o crescimento de diamantes. Ela é um processo puramente térmico e tem sido bastante explorada em vista da pouca complexidade, baixo custo da montagem experimental e pelo fato das reações químicas envolvidas no processo serem conhecidas.



**Figura 1.2: - Mecanismo Conceitual de Deposição nos Sistemas Hidrogenados**

No que diz respeito a deposição, os métodos de ativação por plasma, como por exemplo plasmas de microondas que são processos não isotérmicos, tendem em geral proporcionar a obtenção de filmes mais uniformes e taxas de crescimentos maiores do que pelos métodos térmicos.

Com a evolução tecnológica das técnicas de síntese, através destes métodos CVDs, atualmente podem ser produzidos diamantes comparáveis aos naturais com relação a sua pureza e propriedades. Entretanto, tanto a técnica de deposição química a partir da fase de vapor assistida por filamento quente quanto a de plasmas apresentam em geral pequenas taxas de crescimento, da ordem 1 a 10  $\mu\text{m/h}$ , sendo indicadas principalmente para obtenção de filmes finos. Para obtenção de filmes espessos ou auto-sustentados requerem técnicas com taxas mais elevadas de crescimento como o jato de plasmas e chama de combustão que podem alcançar taxas de 100-200  $\mu\text{m/h}$  a 1 mm/h. O processo de deposição por jato de plasmas, no entanto, além do alto consumo de gás e energia requer investimentos consideráveis referentes ao sistema de vácuo, fontes de alta tensão e alta corrente, enquanto que a chama de combustão se destaca pela simplicidade e baixo custo.

Entre as diversas técnicas CVD desenvolvidas para a sintetização de filmes de diamante, o método de combustão é o que apresenta maior simplicidade e flexibilidade experimental, podendo-se obter diamante em condições atmosféricas em ambiente aberto, não requerendo câmara ou dispositivo especial de confinamento e nem alimentação elétrica para o seu crescimento. Aliando a esta simplicidade e flexibilidade, o método da chama de combustão apresenta ainda as vantagens de alta taxa de deposição e possibilidade de obtenção de filmes de alta qualidade.

O método de deposição por chama de combustão pode ser considerado como um caso particular dos métodos CVDs descritos anteriormente, pois apresenta uma correlação bastante semelhante quanto ao processo de deposição entre a fase gasosa e reações com a superfície.

Esta técnica de deposição por combustão foi originalmente proposto por Hirose e Kondo em 1988 [38] que utilizando basicamente um maçarico de solda comum com uma mistura gasosa de oxigênio e acetileno em ambiente atmosférico, demonstraram a possibilidade de síntese do diamante com alta taxa de crescimento, comparável somente ao método de jato de plasma. Os seus resultados foram logo confirmados por Hanssen et al [40] e mais tarde por vários outros grupos de pesquisadores [41-47] que deram um tratamento mais amplo na definição dos parâmetros relacionando a deposição do diamante com a taxa de mistura dos gases, temperatura do substrato, posição do substrato na chama, tipo de chamas (laminar ou turbulento) e com variado tipo de substratos.

Em geral, o gás mais empregado é o acetileno por ser o mais reativo, mas pode-se utilizar a queima de vários outros tipos de hidrocarbonetos combinados com o oxigênio como o metano, etano e propano.

O método de combustão difere de outras técnicas CVDs quanto a forma de ativação dos gases e com relação ao ambiente de deposição. A ativação dos gases é realizada pelo plasma originado das reações químicas de combustão dos gases. Quanto ao ambiente de deposição, neste método o processo é dominado por oxigênio enquanto que nas outras técnicas CVD para deposição de diamantes temos sistemas dominados por hidrogênio.

A alta energia de ativação originada pelo plasma é o responsável por elevados gradientes térmicos, suficientes para promover a dissociação dos gases e formar as espécies reativas necessárias para a deposição. Quando o processo é operado com a taxa de mistura de gases ligeiramente ricos em acetileno, o carbono do acetileno em excesso formam filmes de diamante sobre substratos com temperatura controlada. O crescimento dos filmes se verifica na região da chama de redução, rica em acetileno, conhecida como chama intermediária.

Outro fator importante a ser considerado neste método é a presença do oxigênio atômico e outras espécies oxidantes como radicais OH no ambiente de crescimento que possibilitam a obtenção de filmes de alta qualidade por este

processo de combustão. Estas espécies são mais efetivas do que o hidrogênio atômico presente em sistemas que utilizam misturas de hidrocarbonetos e hidrogênio para a síntese do diamante, na remoção de fases não diamantadas (grafite, carbono amorfo, etc.) da superfície do diamante em crescimento.

As espécies de oxigênio e espécies oxidantes são também mais efetivas na criação de sítios ativos sobre a superfície de diamante em crescimento, para a ligação de espécies ativas tais como o radical metil para a formação do diamante e na abstração do hidrogênio das ligações terminais da superfície do diamante. Estes dois fatores levam a altas taxas de crescimento alcançado com esta técnica de combustão oxi-acetileno, quando comparadas com filamento quente, micro-ondas, dc., etc., sistemas dominados por hidrogênio.

### **1.3 - Objetivos desta Tese**

O método de combustão de oxi-acetileno apresenta simplicidade e flexibilidade experimental pois não requer meios de confinamento, sistema de vácuo e sistemas elétricos para a ativação dos gases. A energia necessária ao processo é gerada através das reações de combustão entre os gases oxigênio e acetileno, e a deposição pode ser efetuada em ambiente atmosférico. O atrativo deste método consiste na alta taxa de deposição que podem alcançar 100 - 200  $\mu\text{m/hora}$  e a possibilidade de obtenção de filmes de alta qualidade [44], devido a presença do oxigênio e outras espécies oxidantes como radicais OH no ambiente de crescimento.

A baixa condutividade elétrica observada nos diamantes sintetizados por oxi-acetileno é indicativo também de alta pureza dos filmes obtidos por este processo. Por outro lado, em filmes de diamante sintetizados em sistemas dominados por hidrogênio, tem-se o hidrogênio como a impureza mais comum influenciando fortemente a resistividade do diamante a temperatura ambiente

[48,49]. O conteúdo do hidrogênio no diamante sintetizado por chama oxiacetileno é bastante pequeno, sendo menor do que  $10^{-15} \text{ cm}^{-3}$ , estando abaixo do limite de detecção por técnica NMR [49].

No entanto, para as inúmeras aplicações em potencial é desejável que os filmes de diamante de boa qualidade tenham além de cristais de tamanhos uniformes, também uma morfologia, densidade de nucleação alta e espessura do filme depositado uniformes.

Nesse aspecto, os filmes depositados pelo método de combustão oxiacetileno usando uma tocha comercial apresentam a área depositada limitada pela dimensão da chama além da não homogeneidade e uniformidade dos filmes depositados, com a distribuição radial do tamanho e densidade de micro-cristais depositados que variam em função da distância a partir do centro da chama de combustão.

Uma das características deste método de combustão que apresenta uma alta taxa de deposição é a variação bastante rápida da cinética química ou de deposição devida a alta velocidade dos gases. Isto produz alterações nas espécies químicas presentes no ambiente de crescimento provocando mudanças rápidas na morfologia e na estrutura do filme depositado.

Esta tese tem como propósito o estudo das características e variações morfológicas que podem ser observadas nos filmes de diamante depositados por este método de combustão de gases oxi-acetileno. Os estudos foram efetuados para duas situações ou condições experimentais, sendo uma em função da temperatura do substrato  $T_s$  e a outra em função da taxa de concentração dos gases  $R = [O_2/C_2H_2]$ , utilizando uma tocha comercial e substratos de Si. No primeiro caso, manteve-se a taxa de concentração dos gases  $[O_2/C_2H_2] = 1.0$  tendo como parâmetro a temperatura do substrato de 650 a 1050°C e no outro, a temperatura do substrato constante de 900°C variando a taxa  $R$  de 0.8 a 1.05. Para o desenvolvimento deste trabalho foi construído um dispositivo de crescimento e os estudos da morfologia foram realizadas através das caracterizações dos filmes

efetuadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman.

Os resultados desses estudos mostram que neste método de combustão de gases oxí-acetileno, a morfologia da superfície dos filmes é facilmente influenciada por variações das condições experimentais como a temperatura do substrato e relação das taxas de gases oxigênio e acetileno usados para os crescimentos. Os filmes obtidos com  $R=1.00$  e temperatura variável mostram a existência de uma temperatura de transição em torno de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , abaixo da qual há um predomínio de estruturas octaédricas e acima, o predomínio de estruturas cubo-octaédricas. Com a temperatura constante de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  e variando  $R$  de  $0.8$  a  $1.05$ , observam-se estruturas esféricas e/ou tipo cauliformes para  $R < 0.9$ , estruturas octaédricas para  $R = 0.9$  e uma mistura de estruturas do tipo octaédricas e cubo-octaédricas para  $R > 0.9$ .

Em termos de qualidade Raman, os filmes crescidos por este método geralmente apresentam fases gráficas incrustadas na sua estrutura. Para taxas fixas com  $R = 1.0$  independentemente da temperatura, os filmes obtidos para estas condições demonstraram serem de boa qualidade e com temperatura do substrato igual a  $900^{\circ}\text{C}$ , qualidade variável com  $R$ , melhorando com o aumento da taxa.

Este trabalho foi desenvolvido em 5 capítulos, sendo este o capítulo de introdução onde apresentamos um breve histórico da síntese do diamante CVD, as suas características e aplicações, e a motivação para os estudos que realizamos. No capítulo 2 descrevemos as informações básicas necessárias para a compreensão da técnica de deposição dos filmes de diamante por combustão da mistura de gases oxigênio e acetileno e no capítulo 3 descrevemos o dispositivo e a montagem experimental, e os procedimentos utilizados para a deposição dos filmes estudados. Apresentamos no capítulo 4 os resultados obtidos e as respectivas discussões e por final no capítulo 5, as conclusões dos estudos realizados.

## Referências Bibliográficas

- [ 1]. J.E. Field(Ed.); The Properties of Natural and Synthetic Diamond; pp.669, Academic Press (1992).
- [ 2]. K.E. Spear and J. Dismukes(Eds.); Synthetic Diamond - Emerging CVD Science and Technology; John Willey & Sons(1994).
- [ 3]. K.E. Spear; Diamond - Ceramic Coating of the Future; J. Am. Ceram. Soc. 72(2), 171-191(1989).
- [ 4]. J.C. Angus and C. C. Hayman; Low - Pressure, Metastable Growth of Diamond and "Diamondlike" Phases; Science 241, 913-921(1988).
- [ 5]. J.C. Angus, Y. Wang, and M. Sunkara; Metastable Growth of Diamond and Diamond-Like Phases; Annu. Rev. Mater. Sci. 21, 221-248(1991).
- [ 6]. R.C. DeVries; Synthesis of Diamond under Metastable Conditions; Annu. Rev. Mater. Sci. 17, 161-187(1987).
- [ 7]. M. W. Geis; Device Application of Diamonds; Thin Solid Films 216, 134-136(1992).
- [ 8]. 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. IEEE 79(5), 621-646(1991).
- [ 9]. F.G. Celii and J.E. Butler; Diamond Chemical Vapor Deposition; Annu. Rev. Phys. Chem. 42, 643-684(1991).
- [10]. M.W. Geis, D.D. Rathman, D.J. Ehlich, R.A. Murphy, and W.T. Lindley; High Temperature Point Contact Transistor and Schottky Diodes Formed on Synthetic Boron Doped Diamond; IEEE Electron Devices Lett., EDL-8, 341-343(1987).
- [11]. H. Shiomi, Y. Nishibayashi, and N. Fujimori; Field - Effect Transistor Using Boron Doped Diamond Epitaxial Films; Jpn. J. Appl. Phys. 28, L2153-L2154(1989).
- [12]. M. Aslam, G.S. Yang, and A. Masood; Boron-Doped Vapor Deposited Diamond Temperature Microsensors; Sensors and Actuators A: Physical 45(2), 131-137(1995).
- [13]. D.R. Wur, J.L. Davidson, W.P. Kang, and D.L. Kinser; Polycrystalline Diamond Pressure Sensor; J. Microelectrom. Syst. 4(1), 34-41(1995).
- [14]. F.J. Himpsel, J.A. Knapp, J.A. VanVechten, and D.E. Eastman; Quantum Photoyield of Diamond <111> - A Stable Negative-Afinity Surface; Phys. Rev. B20, 624-627(1979).
- [15]. M. W. Geis, N. N. Efremow, J. D. WoodHouse, M. D. McAleese, M. Marchywka, D. G. Socker, and J. F. Hochedez; Diamond Cold Cathode; IEEE Electron Device Lett. EDL-12(8), 456-459(1991).
- [16]. N. S. Xu, R. V. Lathan, and Y. Tzeng; Field-Dependence of the Area-Density of Cold Electron Emission Sites on Broad-Area CVD Diamond Films; Electron. Lett. 29, 1596-1597(1993).
- [17]. W. H. Bragg and W. L. Bragg; Structure of the Diamond; Proc. Roy. Soc.(London) A89, 277(1913).

- [18]. F. D. Rossini and R. S. Jessup; Heat and Free Energy of Formation of CO<sub>2</sub> and the Transition between Graphite and Diamond; J. Res. Nat. Bur. Stand. Sec. C21, 491(1938).
- [19]. P.W. Bridgman; Synthetic Diamonds; Sci. Am. 193, 42-46(1955).
- [20]. F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf Jr.; Man - Made Diamonds; Nature 176, 51(1955).
- [21]. B. V. Deryagin, D. V. Fedoseev, V. M. Lukyanovich, B. V. Spitsyn, V. A. Ryabov, and A. V. Lavrentev; Filamentary Diamond Crystals; J. Cryst. Growth 2, 380-384(1968).
- [22]. B. V. Deryagin and D. V. Fedoseev; Sov. Phys. Dokl. 18, 771(1974).
- [23]. B. V. Deryagin and D. V. Fedoseev; The Synthesis of Diamond at Low Pressure; Scientific American 233(5), 102-109(1975).
- [24]. W. G. Eversole; Synthesis of Diamond; US Patents Nr. 3030187 and 3030188(1962).
- [25]. 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).
- [26]. D. J. Pofere, N. C. Gardner, and J. C. Angus; Growth of Boron-Doped Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition; J. Appl. Phys. 44(4), 1428-1434(1973).
- [27]. S. P. Chanhan, J. C. Angus, and N. C. Gardner; Kinetics of Carbon Deposition of Diamond Powder; J. Appl. Phys. 47(11), 4746-4754(1976).
- [28]. B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, and B.V. Deryagin; Vapor Growth of Diamond on Diamond and Other Surfaces; J. Crystal Growth 52, 219-226(1981).
- [29]. D.V. Fedoseev, V.P. Varnin, and B.V. Deryagin; Synthesis of Diamond in Its Thermodynamic Metastability Region; Russ. Chem. Rev. 53(5), 435-444(1984).
- [30]. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka; Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane; Jpn. J. Appl. Phys. 21(4), L183-L185(1982).
- [31]. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, and N. Setaka; Growth of Diamond Particles from Methane-Hydrogen Gas; J. Mater. Sci. 17, 3106-3112(1982).
- [32]. M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, and N. Setaka; Diamond Synthesis from Gas Phase in Microwave Plasma; J. Crystal Growth 62(3), 642-644(1983).
- [33]. Y. Matsui, S. Matsumoto, and N. Setaka; TEM - Electron Energy Loss Spectroscopy Study of the Diamond Particles Prepared by the Chemical Vapor Deposition from Methane; J. Mater. Sci. Lett. 2, 532-534(1983).
- [34]. S. Matsumoto; Chemical Vapor Deposition of Diamond in RF Glow Discharge; J. Mat. Sci. 4; 600-602(1985).
- [35]. K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda, and T. Inuzuka; Growth of Diamond Thin Films by DC Plasma Chemical Vapor Deposition; Appl. Phys. Lett. 50(2), 728-729(1987).
- [36]. K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, and M. Koshino; High Rate Synthesis of Diamond by DC Plasma Jet Chemical Vapor Deposition; Appl. Phys. Lett. 52(6), 437-438(1988).

- [37]. N. Ohtake and M. Yoshikawa; Diamond Film Preparation by Arc Discharge Plasma Jet Chemical Vapor Deposition in the Methane Atmosphere; *J. Electrochem. Soc.* 137(2), 717-722(1990).
- [38]. Y. Hirose and N. Kondo; Program and Book of Abstracts, *Jpn. Appl. Phys. Spring 1988 Meeting*, p.434(1988).
- [39]. K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, and T. Horiuchi; Synthesis of Diamonds by Use of Microwave Plasma Chemical - Vapor Deposition: Morphology and Growth of Diamond Films; *Phys. Rev. B*38(6), 4067-4084(1988).
- [40]. L. M. Hanssen, W. A. Carrington, J. E. Butler, and K. A. Snail; Diamond Synthesis Using an Oxygen-Acetylene Torch; *Mater. Lett.* 7(7/8), 289-292 (1988).
- [41]. W. A. Yarbrough, M. A. Stewart, and J. A. Cooper Jr.; Combustion Synthesis of Diamond; *Surf. Coat. Technol.* 39/40, 241-252 (1989).
- [42]. J. E. Butler, F. G. Celii, D. B. Oakes, L. M. Hanssen, W. A. Carrington, and K. A. Snail; Studies of Diamond Chemical Vapor Deposition; *High Temp. Sci.* 27, 183-197 (1990).
- [43]. M. A. Capelli and P. H. Paul; An Investigation of Diamond Film Deposition in a Premixed Oxiacetylene Flame; *J. Appl. Phys.* 67(5), 2596-2602 (1990).
- [44]. Y. Hirose, S. Amanuma, and K. Komaki; The Synthesis of High-Quality Diamond in Combustion Flames; *J. Appl. Phys.* 68(12), 6401-6405(1990).
- [45]. Y. Tzeng, C. Cutshaw, R. Phillips, T. Srivinyunon, A. Ibrahim, and B. H. Loo; Growth of Diamond Films on Silicon from an Oxygen-Acetylene Flame; *Appl. Phys. Lett.* 56(2), 134-136 (1990).
- [46]. L. M. Hanssen, K. A. Snail, W. A. Carrington, J. E. Butler, S. Kellog, and D. B. Oakes; Diamond and Non-Diamond Carbon Synthesis in an Oxygen-Acetylene Flame; *Thin Solid Films* 196, 271-281 (1991).
- [47]. T. Abe, M. Suemitsu, N. Miyamoto, and N. Sato; Microcrystalline Diamond Deposition Using a Combustion Flame of Acetylene and Oxygen with a Magnetic Field; *Appl. Phys. Lett.* 59(8), 911-913 (1991).
- [48]. M. I. Landstrass and K. V. Ravi; Hydrogen Passivation of Electrically Active Defects in Diamond; *Appl. Phys. Lett.* 55(14), 1391-1393 (1989).
- [49]. K. V. Ravi, C. A. Koch, D. S. Olson, P. Choong, J. W. Vandersande, and L. D. Zoltan; Electrical Conductivity of Combustion Flame Synthesized Diamond; *Appl. Phys. Lett.* 64(17), 2229-2231 (1994).

## CAPÍTULO 2

### MÉTODO DE DEPOSIÇÃO POR COMBUSTÃO OXI-ACETILENO

#### 2.1 - Principais Características do Método de Combustão

Conforme mencionado no capítulo anterior, o método de combustão foi introduzido pioneiramente por Hirose e Kondo [1] em 1988, que demonstraram a possibilidade de deposição do diamante utilizando uma tocha comercial de gases oxigênio e acetileno, incidindo diretamente a chama sobre a superfície do substrato de temperatura controlada. Uma das características desse método é a simplicidade e flexibilidade experimental podendo os filmes de diamante serem crescidos em condições atmosféricas em ambiente aberto, sem a necessidade de confinamento, de sistemas de vácuo e de fontes externas para a ativação dos gases.

Outro ponto que se destaca é a alta taxa de crescimento, da ordem de 50 a 140  $\mu\text{m/h}$  [2], podendo alcançar 200  $\mu\text{m/h}$  [3], significativamente superior aos apresentada por outras técnicas CVDs que se encontram na faixa de  $\mu\text{m/h}$ , além da possibilidade de obtenção de filmes de alta qualidade [4].

A energia de ativação do processo para a dissociação dos gases é produzida pelas reações de combustão da chama e são as responsáveis pela formação de espécies químicas necessárias ao crescimento dos filmes. A temperatura da chama e as espécies químicas produzidas são diretamente dependentes das taxas de mistura dos gases [5]. No caso da combustão oxiacetileno, a temperatura da chama depende da proporção da mistura de gases acetileno e oxigênio e é superior a 3000°C, sendo de 3200°C a 2960°C para taxas de mistura de 1.5 e 0.80 respectivamente [6].

No que diz respeito ao substrato, o diamante, o Si e o Mo são os materiais mais empregados para o crescimento dos filmes em combustão. Outros materiais

como Ta, Ni, Cu, Pt, Ti, W e carbetos desses elementos como SiC, TiC e WC, ou ainda TiN também são utilizados, embora menos extensamente. O Si apresenta a facilidade de formação de carbetos na sua superfície, que se supõe um passo importante para a nucleação do diamante [7] e possui estruturas cristalinas semelhantes ao do carbono. Tanto o Si como o C são elementos tetravalentes pertencentes ao mesmo grupo IV-A da tabela periódica e apresentam boa afinidade entre eles. O Si apresenta limitações quanto ao ponto de fusão que se encontra em torno de 1400°C enquanto o Mo pode ser empregado para deposições à temperaturas mais elevadas.

O posicionamento do substrato na chama e a sua distância em relação à chama interna são fatores importantes neste processo de combustão. Estes parâmetros afetam sobremaneira a deposição dos filmes na nucleação, taxas de crescimento e na sua morfologia, pois a rápida variação da cinética química é uma das características da chama. A distribuição das espécies químicas transportadas na fase gasosa variam em função da distância e está relacionada com a taxa de mistura dos gases que também influem na temperatura da superfície do substrato [8]. Geralmente o crescimento dos filmes é efetuado com a chama perpendicular ao substrato a uma distância da superfície de deposição à ponta da chama interna variando de 1 a 4 mm [4].

A taxa de mistura é uma relação das quantidade dos gases utilizados no processo medida pela razão do fluxo de gás oxigênio e acetileno, definidas como:

$$R = f_{ox} / f_{ac}$$

onde :

R - representa a taxa de mistura dos gases,

$f_{ox}$  - o fluxo do gás oxigênio e

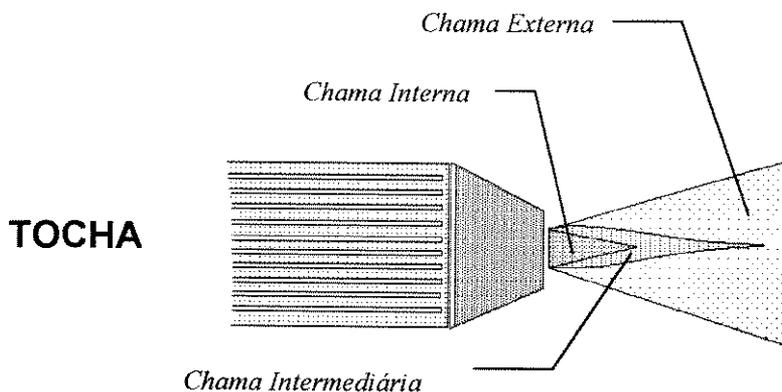
$f_{ac}$  - o fluxo de gás acetileno.

## 2.2 - Estrutura da Chama de Combustão Oxiacetileno

Um dos itens importantes a ser considerado numa chama de combustão de gases é a característica da chama e a sua estrutura, pois a temperatura dos gases e as espécies que podem ser geradas estão diretamente relacionadas a ela. Conforme mencionada anteriormente, no método de chamas, as reações de combustão entre os gases são as responsáveis pela geração das espécies químicas necessárias para a formação dos filmes. Em geral, a chama de combustão de gases possui uma estrutura bem distinta e definida, como a estrutura típica da chama de oxiacetileno mostrada na figura 2.1. A chama de oxi-acetileno é constituída de 3 (três) partes ou regiões que são identificadas como chama interna, intermediária ou de acetileno e chama externa [9,10].

A chama interna é a região em que se localiza o centro da chama. Está próxima ao orifício de saída dos gases da tocha e apresenta uma dimensão aproximada de 1 a 3 mm de comprimento por 2 mm de largura em forma cônica, com uma cor azul esbranquiçada bastante intensa. É nesta região da chama que se verifica a reação primária (dissociação dos gases) e os gases pré-misturados de oxigênio e de acetileno são aquecidos até a temperatura de ignição. A temperatura desta chama interna é bastante elevada encontrando-se em torno de 3000-3500°C [6]. Esta região da chama é a responsável por todo o processo de combustão provocando a dissociação dos gases em espécies químicas necessárias para a deposição.

A chama intermediária ou de acetileno, definida também como região de difusão primária é uma chama redutora de combustão incompleta e envolve toda a chama interna. Esta chama intermediária é observada somente quando temos o acetileno em excesso e a sua dimensão e a coloração são bastante sensíveis às variações da taxa de mistura de gases  $R = [O_2]/[C_2H_2]$ .



**Figura 2.1 : - Estrutura da Chama de Oxiacetileno**

Para taxas de mistura dos gases de  $O_2$  e  $C_2H_2$  próximas de 1.00, a chama apresenta uma cor azul acinzentada de tom pálido, variando para uma coloração alaranjada a medida em que se aumenta a quantidade de acetileno ou se diminui o oxigênio. Com o aumento do acetileno a chama intermediária torna-se mais intensa e sua dimensão mais alongada, observando-se formações de fuligem com a presença excessiva do acetileno e/ou de carbono sólido não totalmente queimado na combustão. A temperatura desta chama intermediária varia também com a taxa de concentração dos gases R, sendo aproximadamente de  $3200^\circ C$  para R próximas de 1.00 e  $2950^\circ C$  para  $R = 0.8$  [6]. Esta região da chama encontra-se portanto em estado de plasma e é constituído por uma grande variedade de espécies químicas como os átomos de carbono (C), hidrocarbonetos ( $C_nH_n$ ), átomos de oxigênio (O), átomos de hidrogênio (H) e monóxido de carbono (CO), úteis para a deposição do diamante. Devido a presença em concentrações elevadas dessas espécies em condições termodinâmicas favoráveis para a formação de carbono sólido e de diamante, os diamantes são sintetizados nesta região da chama [9,11].

Finalmente, envolvendo a chama intermediária temos a chama externa, definida também como chama de reação secundária. A chama externa é uma chama de combustão completa e altamente oxidante com uma coloração azulada bem tênue, quase imperceptível, de comprimento alongado com uma forma de um pincel achatado. Nessa região o CO e H<sub>2</sub> produzidos na chama intermediária são queimados resultando na produção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O espécies moleculares estáveis, além da troca e difusão do oxigênio e nitrogênio do ar que reagem com os elementos da região da chama de acetileno.

A extremidade do cone formado pela chama interna é chamada região de dissociação dos gases, pois é nesta região da chama que se verifica a dissociação dos gases responsável pela formação dos elementos ativos, que irão reagir com outras espécies existentes na zona de difusão primária bem como com as espécies oriundas do meio externo através da zona de difusão secundária.

### **2.3 - Mecanismo de Deposição do Diamante em Combustão de Oxiacetileno**

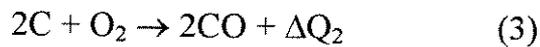
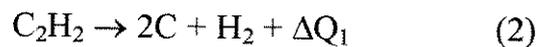
No método de combustão, o transporte das espécies reativas até a superfície de deposição é feita através do fluxo gasoso e o processo de deposição do filme de diamante pode ser compreendido a partir das reações de combustão entre os gases oxigênio e acetileno, conforme ilustrado na figura 2.2. Os radicais e as espécies químicas necessárias ao crescimento têm o início de suas formações na reação de combustão dada por :



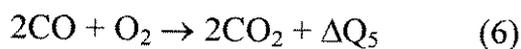
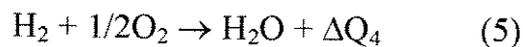
Esta reação mostra que para uma combustão completa do acetileno temos a relação de mistura de acetileno e de oxigênio de 2:5. Entretanto, com esta relação de mistura de gases temos na realidade o oxigênio em predominância no

sistema e para que a chama seja neutra devemos ter esta relação de mistura igual a 1:1.

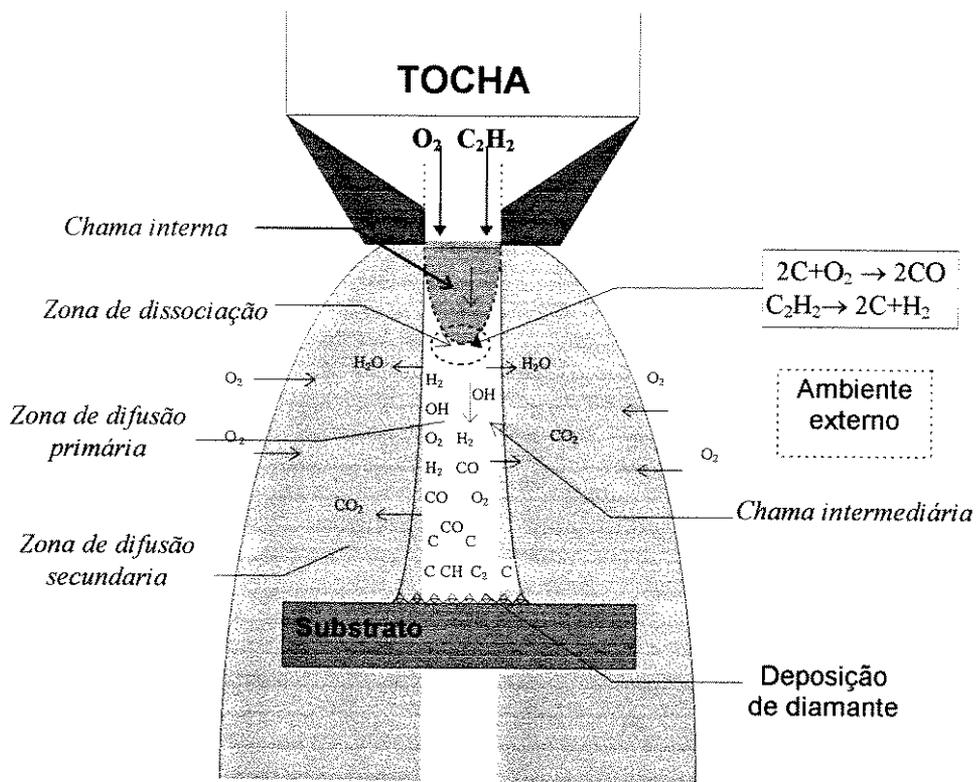
Nas regiões da chama interna e intermediária, quando temos a mesma quantidade de fluxos de oxigênio e de acetileno, estas interagem conforme as seguintes reações químicas:



O CO e o H<sub>2</sub> resultantes destas reações reagem com o oxigênio difundido do ar atmosférico formando a chama externa através das reações secundárias abaixo :



Conforme percebe-se das reações (2) a (4), quando temos excesso de acetileno na mistura do gás, ou seja  $R = [\text{O}_2]/[\text{C}_2\text{H}_2] < 1.0$ , a medida que esta relação decresce, há uma redução na quantidade de formação de monóxido de carbono (CO) pelas reações de C e O<sub>2</sub>, conseqüentemente com a ocorrência de excesso de carbono cada vez maior que sobram na região da chama de acetileno.



**Figura 2.2 : - Ilustração Esquemática da Formação do Diamante na Chama de Combustão Oxiacetileno**

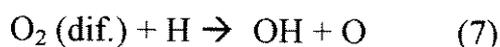
A emissão bastante intensa de  $C_2$  medidas por espectroscopia de emissão [11-13] e por fluorescência induzida por laser - LIF [9], detetadas juntamente com outros radicais na chama intermediária evidenciam tal fato. A temperatura desta chama de acetileno é superior a  $3000^\circ C$  e nesta chama estão presentes  $H_2$ ,  $CO$  e radicais  $C_2$ ,  $CH$ , etc., que se supõem importantes para a formação do diamante.

Assim, conforme ilustrado na figura 2.2, ao colocarmos um substrato nesta região da chama de acetileno, parte dos radicais, em vez de formarem fuligem e grafite, depositam-se como diamantes. A questão importante a ser considerada

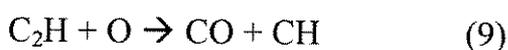
para a deposição do diamante é contornar a formação de grafite e outras formas de carbono fazendo a chama levemente rica em combulente.

Com relação a esse aspecto, no método de combustão de oxiacetileno é possível que os radicais OH e átomos de oxigênio exerçam um papel similar aos de átomos de hidrogênio nos demais métodos CVD, tanto na criação de sítios ativos quanto na remoção de fases gráficas durante o crescimento do filme. O oxigênio atômico é mais efetivo na remoção de grafite se comparado com o átomo de hidrogênio e este último, existe com densidade muito baixa nos processos de combustão de oxiacetileno, devido a alta velocidade de queima, característica desta chama [6].

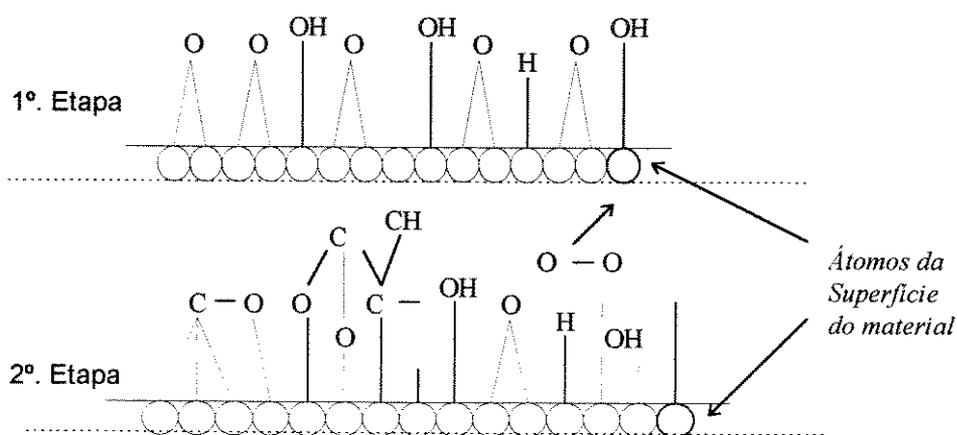
Segundo Capelli [12], com a estabilização do acetileno que significa consumo de oxigênio, se verifica uma diminuição drástica das frações molares de oxigênio e acetileno na zona de dissociação e no início da zona de difusão primária. O hidrogênio atômico presente na chama intermediária reage com o oxigênio molecular no limite da zona de difusão primária com a secundária na chama externa, contribuindo com o aumento de ambas as frações molares, de radicais OH e O na zona de difusão primária, via reação dada por :



Por sua vez, em consequência da reação com o  $\text{C}_2\text{H}$  decresce também a fração molar de  $\text{O}_2$  que provavelmente se estabilizará através da oxidação do acetileno dada pelas reações :



A atuação dos radicais H, OH e O na superfície do substrato dando origem aos primeiros sítios, início do processo de nucleação e da sua continuidade para o desenvolvimento dos cristais, pode ser compreendida pela ilustração esquemática do processo apresentada na figura 2.3. O processo pode ser explicado separando-o em duas etapas. Numa primeira etapa tem-se a criação do ponto ativo pela reação do átomo de oxigênio e/ou do radical OH com a superfície do substrato [14]. Este processo é efetuado pelo rompimento das ligações químicas das moléculas ou átomos que compõem a superfície do substrato e introdução de vários átomos de oxigênio e/ou radical OH ao mesmo, criando uma superfície composta destas espécies.



**Figura 2.3 : - Ilustração Esquemática do Processo de Ataque da Superfície do Substrato e do Filme pelo Oxigênio Atômico e Radical OH**

Numa segunda etapa, os radicais OH e/ou átomos de oxigênio são abstraídos por outras espécies de oxigênio formando a molécula de  $O_2$  muito mais estável, possibilitando com isso a continuidade do processo de crescimento que se verifica através das ligações com os radicais hidrocarbonetos e/ou átomos de carbono.

## 2.4 - Parâmetros que Influenciam a Deposição

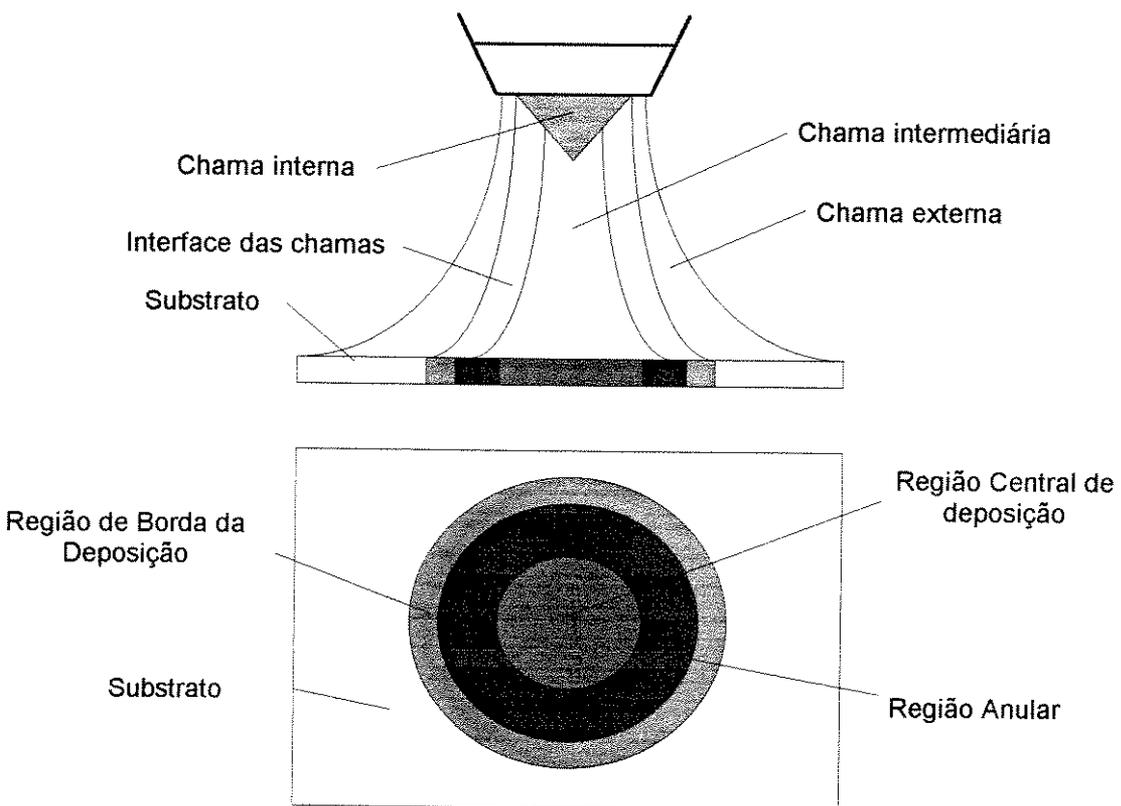
A morfologia e a qualidade dos filmes depositados por chamas de combustão são influenciadas por uma variedade de fatores incluindo a temperatura do substrato, fluxo dos gases, taxa de mistura dos gases e posição do substrato na chama. A temperatura do substrato por sua vez depende da dimensão do bico da tocha, posição do substrato na chama, taxa e fluxo total dos gases, posição do substrato no porta substrato e sua velocidade de resfriamento [2].

Estas dependências resultam da natureza da chama oxiacetileno que apresentam alta velocidade de queima dos gases e do perfil de distribuição térmica e das espécies químicas sobre a superfície do substrato, onde ambos variam com a distância tanto axial quanto radialmente. Devido a estas características do método, a distância e o posicionamento do substrato na chama são fatores importantes da deposição, pois estes parâmetros afetam diretamente a temperatura do substrato e estão correlacionados com as espécies químicas transportadas à superfície de deposição. O crescimento dos filmes é geralmente efetuado a uma distância aproximada da ponta da chama interna à superfície do substrato de 2 a 4 mm, em vista da maior densidade de concentração das espécies necessárias para a deposição dos filmes nesta distância [9].

A grande distinção dos filmes sintetizados pelo método de chama de combustão das outras técnicas CVD é a deposição em forma radial devido a característica da própria chama mencionada acima. Como a morfologia é dependente dos parâmetros do processo, terá a mesma geometria, mas com formações de estruturas que são afetadas pela taxa de concentração dos gases R e pela variação da temperatura ao longo da superfície do substrato.

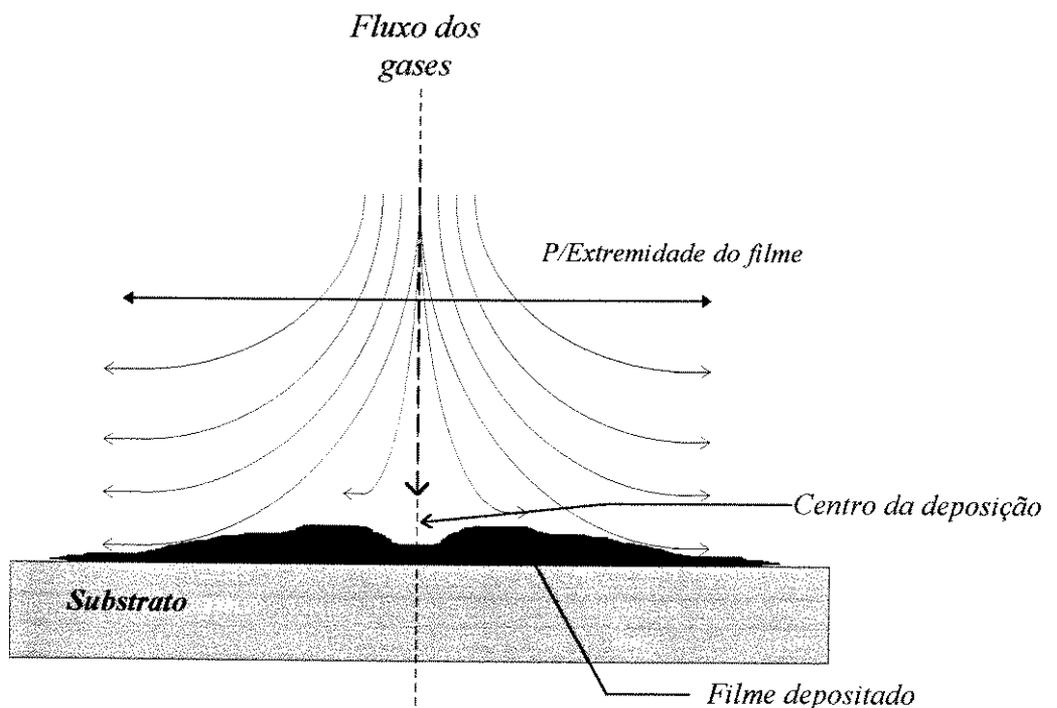
A figura 2.4 ilustra esquematicamente a característica típica dos filmes depositados por combustão oxiacetileno usando uma tocha comercial. A deposição ocorre em forma anular devido a distribuição não uniforme das espécies ativas ao longo da frente da chama [9,15], observando-se 3 regiões com

características nitidamente distintas, designadas como região central, intermediária ou anular e extremidade ou borda. A região central corresponde ao centro de incidência da chama sobre o substrato. A densidade de nucleação e a taxa de crescimento são maiores na região intermediária ou anular do que nas outras regiões do substrato, isto é, na região central e na borda da chama intermediária [16]. Por isso, depois do estágio inicial de crescimento, a região anular apresenta uma densidade relativamente alta de diamantes e cristais de tamanhos maiores do que as outras regiões. Em termos gerais, a uniformidade, a morfologia e a homogeneidade dos filmes dependem das condições experimentais e apresentam muitas variações estruturais em qualquer uma dessas regiões.



**Figura 2.4 : - Representação Esquemática da Característica dos Filmes Depositados por Combustão Oxiacetileno**

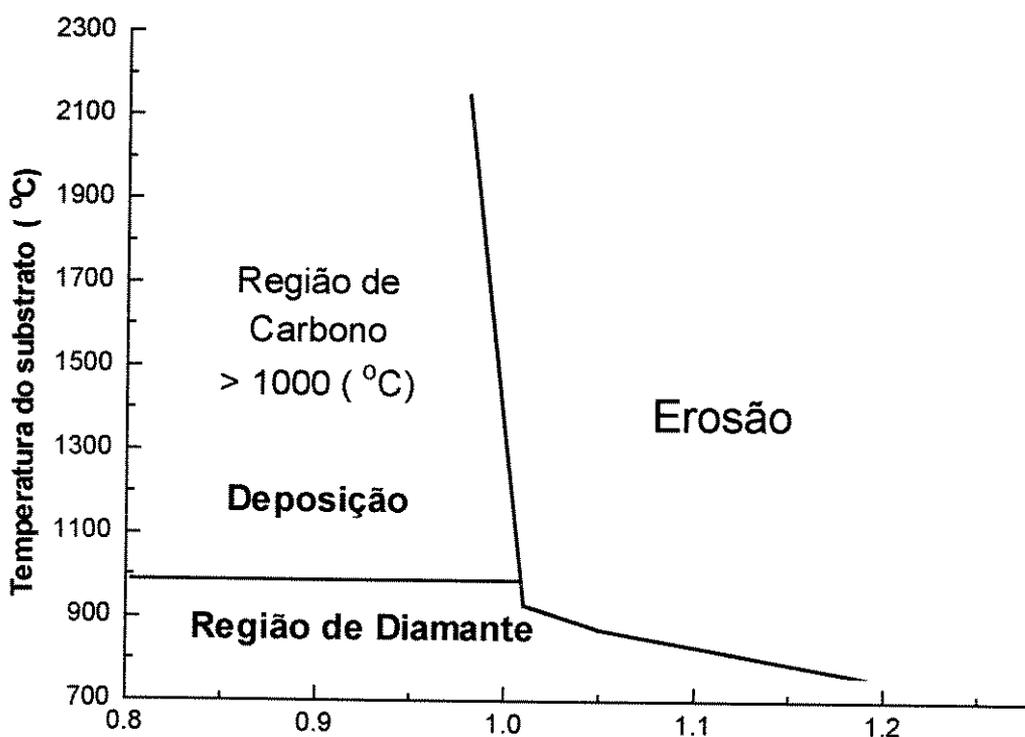
A figura 2.5 representa a visão topográfica típica do filme depositado. A região anular do filme apresenta espessuras maiores decrescendo sensivelmente nas extremidades. Na região correspondente ao centro de incidência da chama verifica-se a formação de uma pequena depressão por apresentar maior temperatura do processo. Em geral, os filmes depositados na região anular são formados por cristais facetados de forma mais definida, enquanto que na região de incidência da chama e nas extremidades dependem das condições experimentais, podendo encontrar-se facilmente a formação de depósitos com estruturas amorfa e/ou esféricas.



**Figura 2.5 : - Perfil Topográfico do Filme Depositado por Combustão Oxiacetileno**

A formação das estruturas cristalinas de diamante pela condensação dos gases envolvidos no processo depende da taxa de mistura dos gases oxigênio e

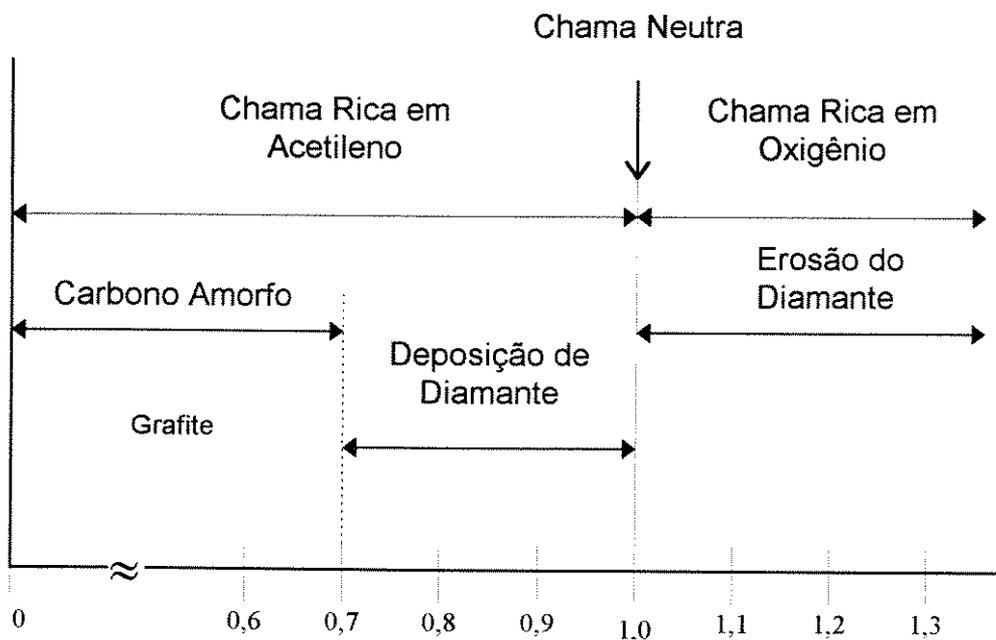
acetileno e da temperatura de deposição. Esta dependência na formação de carbono sólido em chamas de oxiacetileno [17] é mostrada na figura 2.6. O limite entre a erosão e a deposição ocorre próximo de  $R = 1.0$  e a faixa de temperatura do substrato em que se verifica a deposição do diamante próximas deste ponto de transição é bastante estreita para uma dada estequiometria da chama. As deposições efetuadas nas condições experimentais próximas deste limite e as pequenas variações na temperatura mesmo àquela indesejável durante o experimento poderão levar à deposição de carbono amorfo ou remoção da deposição já existente.



**Figura 2.6 : - Temperatura Máxima em Função da Estequiometria da Chama para Deposição de Carbono a 1 atm. [17]**

Segundo esse diagrama, os filmes de diamante podem ser obtidos numa faixa de temperatura entre 700°C a 1200°C com a taxa de mistura dos gases entre 0.80 a 1.10. Para R abaixo de 0.80 existe o predomínio da deposição de carbono amorfo e de grafite enquanto que para R maiores do que 1.10 é extremamente difícil a obtenção dos cristais de diamante. No primeiro caso em que temos o acetileno em excesso, há uma super-saturação de carbono que facilita a condensação de várias formas de carbono sólido. Com R maior do que 1.0, independente da temperatura do substrato, há uma redução dos radicais necessários ao crescimento do diamante e o aumento da atividade do oxigênio na remoção do carbono sólido depositado.

As melhores condições se encontram próximas de  $R = 1$  onde aparenta a existência de equilíbrio entre as quantidades de radicais necessários e a contribuição do oxigênio na obtenção dos diamantes.

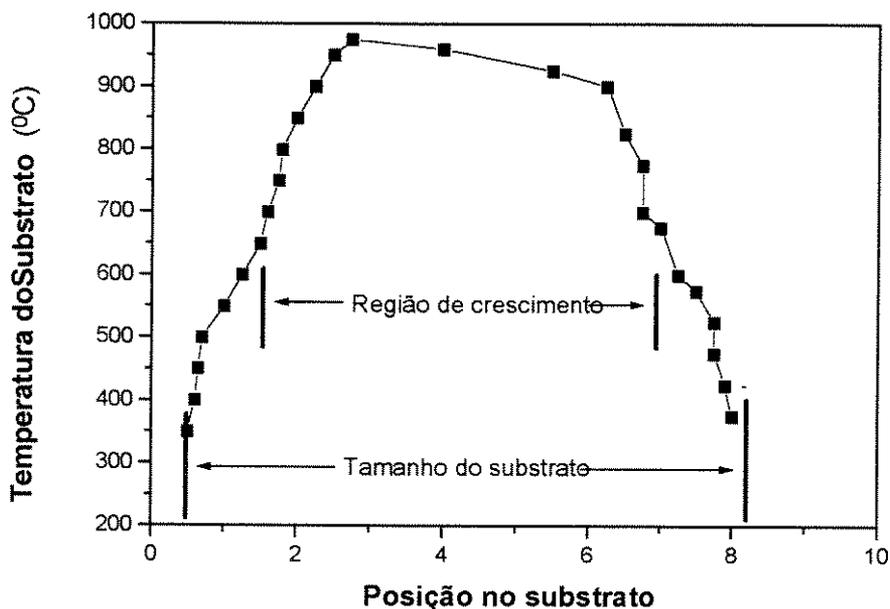


**Figura 2.7 : - Correspondência da Região de Deposição do Diamante com a Taxa de Gases  $R = [O_2]/[C_2H_2]$  [4]**

A figura 2.7 ilustra em termos gerais a região de deposição do filme de diamante em relação a taxa de mistura dos gases [4]. O diamante pode ser depositado com  $R$  entre 0.7 a 1.0 e se  $R$  for menor do que 0.7 temos a formação de carbonos amorfos e grafite. Em chamas ricas em oxigênio, portanto  $R > 1.0$ , observa-se a erosão do diamante depositado.

Conforme mencionamos anteriormente, o perfil de distribuição da temperatura sobre o substrato não é homogênea no método de chamas [15] resultando na existência de gradientes térmicos, consequentemente com a deposição não uniforme do filme.

Os estudos efetuados através de uma câmera de imagem térmica em substratos sob chamas mostram que a temperatura do centro é aproximadamente 200 a 300°C maior do que as extremidades, conforme ilustrado na figura 2.8 [5]. Essa variação radial da temperatura é que leva a deposição do filme em forma de anéis.



**Figura 2.8 : - Perfil de Distribuição da Temperatura sobre o Substrato [5]**

A taxa de nucleação define a quantidade de núcleos (sítios ativos) formados em uma determinada área por unidade de tempo e influi diretamente no tempo de deposição. Quanto maior a densidade de núcleos mais rápido se dá o crescimento. A nucleação do diamante é muito rápida no método de combustão podendo se obter um filme de diamante de estrutura bem facetadas com tempo de 30 minutos de crescimento e um filme com cobertura mais densa e completamente coalescido com 30 minutos a 1 hora [12]. A rápida taxa de crescimento pode induzir a formação de defeitos cristalinos e nucleações secundárias na superfície dos cristais já formados.

No que diz respeito a nucleação e deposição do filme estes dependem além das condições experimentais, da característica do material utilizado como substrato, formação de óxido na superfície do substrato, limpeza e pré-tratamento efetuado no substrato, entre vários outros fatores.

A realização de um pré-tratamento adequado do substrato antes da sua utilização é uma das condições necessárias para melhorar as taxas de deposição e de nucleação, minimizar possíveis formação de defeitos (os “*pinhole*” ou o crescimentos de cristais geminados), bem como para melhorar a uniformidade do filme depositado.

Aparentemente, as superfícies riscadas, com degraus, superfícies rugosas e superfícies porosas mostram maior facilidade de formação de sítios ativos.

A técnica de abrasão utilizando uma pasta com microcristais de diamantes aplicadas na superfície do substrato fazendo um polimento e o tratamento de impacto com aplicação de pó de diamante são as que tem levado a melhores resultados.

Apesar das considerações mencionadas até aqui se referirem às características específicas observadas em filmes depositados com a mistura de gases oxigênio e acetileno, podemos também utilizar outros gases hidrocarbonetos. Neste aspecto, como cada tipo de gás empregado possui velocidades de queima, ou seja, energias de ativações diferentes, os filmes

depositados apresentam diferentes características e taxas de deposição. A tabela 3.1 apresenta as velocidades de queima dos principais gases hidrocarbonetos que podem ser utilizados para o crescimento. O acetileno apresenta maior velocidade de queima entre os gases citados o que significa maior energia e potencial calorífico mais elevado. Em razão disso, a utilização de outros gases hidrocarbonetos como etano, metano, propano, etileno, etc [18] tendem a deposições com taxas de crescimentos mais baixas comparadas com àquelas efetuadas com gases oxi-acetileno.

**Tabela 3.1 : - Velocidade de Queima dos Principais Gases Hidrocarbonetos [19]**

Fonte de Gases Hidrocarbonetos	Vel. de queima <sup>(1)</sup> [em seg <sup>-1</sup> ]	Taxa equivalente máx <sup>(2)</sup> [%]
Saturados:		
Metano	38,3	1,08
Etano	40,6	1,14
Propano	42,3	1,06
n-Butano		1,03
n-Pentano	40,5	1,05
n-Heptano	39,8	1,05
Insaturados:		
Acetileno	130	1,25
Etileno	60	1,13
Propileno	48,4	1,00

(1) à 25 °C - 0.31 mole % H<sub>2</sub>O no ar - 1 atm. [70% da mistura Ar + combustível] na taxa de mistura de 1.0

(2) % de combustível para a velocidade de queima máxima em relação ao fluxo máximo

Outro fator que influencia a taxa de crescimento e a deposição dos filmes é o regime de escoamento do fluxo de gases que afeta o transporte e a quantidade de espécies ativadas para a superfície do substrato. Quanto ao regime de

escoamento, são empregados para a deposição de filmes pelo método de combustão três tipos de chamas: tocha de pressão atmosférica [2,4], chamas turbulentas [20-22] e chamas de baixa pressão [23-30]. A tocha de oxi-acetileno convencional de chama em regime laminar tem sido a mais estudada no crescimento de filmes de diamante, pelo fato da simplicidade experimental e baixo custo dos equipamentos empregados e da possibilidade de obtenção dos cristais de diamante de boa qualidade quando comparados com os naturais do tipo IIa [31].

Nas chamas de baixas pressões (35 a 70 mbar), as características do processo são significativamente diferentes em relação à chama laminar. Além do ambiente confinado eliminando a influência do ar atmosférico, verifica-se uma redução da temperatura de deposição e o processo de transporte das espécies neste caso é a difusão. As pesquisas existentes a respeito mostram possibilidades de deposição de filmes de boa qualidade e em áreas maiores do que as obtidas pelo método convencional de combustão [23-30]. Com a introdução da câmara de vácuo para confinamento da chama, este método facilita a utilização de pressões variadas e outros tipos de gases para a deposição dos filmes.

Quanto ao regime de escoamento, as chamas podem ser divididas em laminar e turbulentas, e estão diretamente ligadas ao tipo de bico utilizado na tocha e na capacidade de transporte do fluxo dos gases. O parâmetro de medida do regime da chama é dado pelo número de Reynolds que relaciona a velocidade de escoamento com as dimensões físicas do equipamento, definido pela relação :

$$Re = 4 f_{tot} / (\pi D \nu)$$

*onde : Re é o número de Reynolds,  $f_{tot}$  o fluxo total dos gases, D o diâmetro do orifício de saída dos gases e  $\nu$  a viscosidade cinemática da mistura.*

A tabela 3.2 mostra a natureza laminar ou turbulenta do fluxo de gases [32]. Para taxa de mistura de gases igual a 1.00, a viscosidade da mistura é da ordem de  $0.129 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  à temperatura ambiente [32]. Os dados da tabela 3.2 indicam que quando o número de Reynolds (Re) se encontra abaixo de 2300 o regime dos fluxos dos gases é considerado laminar e turbulento acima de 3200. Entre esse dois valores existe um estado de transição em que ocorre alternâncias de regimes, laminar para o turbulento ou vice-versa.

**Tabela 3.2 - Condições e Regimes do Fluxo de Gases**

Nº de Reynolds	Tipo de Regime
< 2300	Laminar
> 3200	Turbulento
$2300 > \text{Re} < 3200$	Intermediário

Visto que na chama laminar o transporte das espécies está limitado [33], em princípio, o emprego da chama turbulenta com queimadores especiais e aumento do fluxo de gases pode melhorar a qualidade e a taxa de deposição.

Os resultados experimentais de crescimento obtidos com chamas turbulentas mostram deposição de diamante de melhor qualidade do que com a chama laminar, porém não há ainda dados conclusivos a respeito da taxa de deposição. Alguns estudos relatam que com as chamas turbulentas se observa uma redução na taxa de deposição [16,20,21] e alguns outros, aumento de duas vezes em relação a técnica com chama laminar [22], além de outros que mostram a existência de uma alternância com as condições experimentais [34].

## 2.5 - Variações do Método de Deposição por Chamas de Combustão

O método de síntese do diamante por combustão originalmente proposto por Hirose e Kondo [1] e desde então empregados por vários grupos, envolve a combustão de gases oxigênio e acetileno utilizando uma tocha comercial. Neste tipo de tochas, a velocidade dos gases é mantida a valores suficientemente altos de tal forma que a combustão ocorra imediatamente à saída dos gases pré-misturados pelo orifício do bico do maçarico. A combustão prematura e o retorno da chama através da tocha são contornadas assegurando com que a velocidade dos gases seja bem maior que a velocidade de reações de combustão entre o oxigênio e o acetileno. Durante a combustão, portanto, a chama permanece acoplada à tocha e a frente da chama se contacta com a superfície do substrato.

O atrativo da utilização deste tipo de tocha para a deposição está na simplicidade do dispositivo experimental e na alta taxa de crescimento do filme. No entanto, a característica não uniforme da frente da chama com sua variação radial da temperatura e espécies químicas, levam a sintetização de filmes com taxas e qualidades não uniforme em toda a sua extensão [35]. Além disso, o filme depositado está limitado à dimensão da chama e o método apresenta ainda complicação adicional quanto a difusão do ar para dentro da chama afetando a química do processo na periferia da chama.

Desde a demonstração do sucesso do método de combustão na síntese do diamante, várias técnicas alternativas têm sido propostas e estudadas para sobrepor as questões como a não homogeneidade dos cristais e a não uniformidade dos filmes, bem como as limitações da área depositada [12, 30,36].

Neste aspecto, a existência de diversas variações propostas para o método, ressalta o elevado grau de flexibilidade que possibilita o método de combustão. Segundo Ravi [14], as proposições estudadas podem ser classificadas em métodos que consideram a flexibilidade do equipamento e naqueles que consideram a flexibilidade dos processos químicos.

Em termos de flexibilidade do equipamento, vários grupos têm proposto e pesquisado diferentes tipos de bocais para a combustão dos gases com o intuito de controlar a geometria e a estrutura da chama [23-30, 36-47]. Estas alterações têm mostrado serem capazes de aumentar a área depositada e a taxa de crescimento.

Uma destas técnicas é a utilização da chama plana introduzida por Murayama e Uchida [36,37]. O seu método se baseia na redução da velocidade de queima da chama de oxigênio e acetileno pela introdução de um gás adicional, o gás de hidrogênio. A introdução do hidrogênio no processo reduz a velocidade da chama para valores menores do que a velocidade do gás, possibilitando com isso, o desacoplamento da chama do bocal da tocha e subsequentemente a estabilização da frente da chama próxima à superfície do substrato. Esta alteração no processo de combustão permite a obtenção de uma chama plana e uniforme, que pode ser estabilizada e moldada conforme a superfície do substrato. Variações desta técnica baseada no conceito de chama estabilizada sobre a superfície do substrato têm sido estudadas por McCarthy et al. [38] e Hong [39], usando por exemplo a tocha com a terminação do bocal de saída dos gases em forma de “*trumpet-bell*”. Com a distribuição mais homogênea dos gradientes térmicos e das espécies químicas sobre a superfície do substrato, esses grupos têm mostrado melhoras apreciáveis no aumento da taxa de crescimento e na uniformidade dos filmes depositados.

Multi-chamas ou chamas múltiplas é uma outra técnica utilizada para aumentar a área de deposição do filme, obtida através da inserção de vários orifícios de saída dos gases no bico do maçarico produzindo uma ducha de chamas [40,41]. Os orifícios são distribuídos com espaçamentos linearmente iguais e uniformes, possuindo cada um a sua própria chama. A deposição pode ser feita de forma convencional com a chama sobre um substrato fixo [40] ou sobre um substrato em rotação [41]. Pode-se ainda empregar tochas múltiplas bem como confinar a chama dentro de uma câmara, como a estudada por

Murakawa [42]. A utilização de chamas múltiplas não elimina totalmente a dependência radial, exibindo os filmes obtidos por este método, variações quanto à espessura e estrutura cristalina. Se comparadas porém, com os filmes obtidos por método de combustão convencional de uma única chama, os filmes obtidos por chamas múltiplas apresentam uma melhora significativa na homogeneidade, uniformidade, redução das fases grafiticas e aumento substancial da área de deposição, podendo obter filmes de aproximadamente 20 mm de diâmetro.

Uma alternativa interessante que tem sido pesquisada com o intuito de aumentar a área de deposição do filme é o emprego de campo magnético no processo de deposição para modificar a estrutura da chama [43,44]. O campo magnético é aplicado perpendicularmente ao substrato através de um ímã permanente de Sm-Co. O efeito dessa aplicação do campo magnético pode ser compreendida em termos de extrusão da chama externa pelo campo magnético. A chama externa contém vários tipos de moléculas que mostram diamagnetismo como os átomos de oxigênio, fazendo com que a chama externa seja repelida pelo campo magnético. O resultado desse efeito é o aumento da chama interna pois como contém somente poucas espécies diamagnéticas ela não é afetada pela aplicação do campo magnético. Esta alteração da chama interna estende a região anular devida a mistura das duas chamas e contribui no aumento da área depositada, e no aumento da quantidade e dimensão dos cristais, assim como para a melhora da uniformidade e qualidade do filme depositado. A incorporação do efeito de campo magnético no método de combustão pode ser uma técnica em que com simplicidade e baixo custo possibilite a sintetização do diamante para uso industrial.

Outra alternativa para melhorar a uniformidade do filme é a introdução de um gás inerte como nitrogênio, argônio, hélio, etc, de característica não reativa no processo de combustão [45,46], na qual, a chama de oxi-acetileno durante a deposição é envolvida por esse gás isolando-se da difusão do ar do meio externo. Esta técnica possibilita o controle dos radicais de hidrocarbonetos na chama

através do fluxo do terceiro gás incorporado ao sistema, o que não é possível de ser efetuado no método de combustão convencional. Neste aspecto, convém ressaltar a existência de um valor crítico para a intensidade dos radicais para a deposição do diamante, onde com os radicais acima deste nível há a formação de grafite e abaixo deste valor à deposição do diamante. No método convencional de deposição por tocha oxiacetileno, na região central da chama onde os radicais são mais intensos tendem em geral a formação de grafite. Com esta técnica incorporando os gases inertes, Abe e seu grupo [45,46], mostraram que se pode obter filmes de alta uniformidade e alta densidade de microcristais em toda a extensão do filme depositado, com qualidades comparáveis dos diamantes naturais.

O uso de chamas de baixa pressão é uma outra técnica pesquisada por vários grupos para se obter depósitos em grandes áreas [23-30, 47]. O aumento da difusibilidade do gás com a pressão faz com que a chama se espalhe, possibilitando com isso, expandir a área de deposição do filme. Em adição, como a deposição é efetuada em ambiente confinado, a técnica apresenta o benefício de eliminar a entrada do ar atmosférico, evitando a difusão do oxigênio e a incorporação potencial de impurezas no ambiente de crescimento. Conforme demonstrado por Hirose [47], a quantidade de cristais depositados pode ser sensivelmente aumentado por meio desta técnica. Yarbrough [23] e Glumac e Goodwin [24,25] usando uma pressão aproximada de 50 Torr em combinação com a chama plana mostram que podem ser obtidas deposições sobre áreas da ordem de 10 - 15 cm<sup>2</sup>. Outra característica de deposições com chamas à pressão reduzida é que ela possibilita a incorporação de outros tipos de gases ou combinações de outros processos, como a utilização de outros gases hidrocarbonetos ( propileno, etileno, etc.) que tem sido estudados por vários grupos [26-30], mas as pesquisas neste sentido ainda não tiveram grande sucesso. Com relação a esta técnica de deposição por chama a baixas pressões, devido a redução do fluxo dos radicais para a superfície do substrato temos como

consequência uma temperatura mais baixa no processo e uma redução acentuada da taxa de crescimento dos filmes se comparada com a deposição por combustão à pressão atmosférica. Outro ponto a ser considerado é a perda da simplicidade e flexibilidade experimental, uma das características inerente e de maior atrativo do processo de combustão, devido a necessidade de uma câmara e sistema de vácuo, sem mencionar o custo adicional dos equipamentos.

### Referências Bibliográficas

- [ 1]. Y. Hirose and N. Kondo; Program and Book of Abstracts, Jpn. Appl. Phys. Spring 1988 Meeting, p.434 (1988).
- [ 2]. L. M. Hanssen, K. A. Snail, W. A. Carrington, J. E. Butler, S. Kellogg, and D. B. Oakes; Diamond and Non-Diamond Carbon Synthesis in an Oxygen-Acetylene Flame; Thin Solid Films 196, 271-281 (1991).
- [ 3]. L.M. Hanssen, W. A. Carrington, J. E. Butler, K. A. Snail; Diamond Synthesis Using an Oxygen-Acetylene Torch; Mater. Lett. 7(7-8), 289-292 (1988).
- [ 4]. Y. Hirose, S. Amanuma, and K. Komaki; The Synthesis of High-Quality Diamond in Combustion Flames; J. Appl. Phys. 68(12), 6401-6405 (1990).
- [ 5]. K. Bang, A. J. Ghajar, and R. Komanduri; The Effect of Substrate Surface Temperature on the Morphology and Quality of Diamond Films Produced by the Oxiacetylene Combustion Method; Thin Solid Films 238, 172-183 (1994).
- [ 6]. A. G. Gaydon and H. G. Wolfhurd; Flames: Their Structures, Radiation, and Temperature, 4<sup>th</sup> Ed., Chapman and Hall, N. Y., 1979.
- [ 7]. W. Zhu, B. R. Stoner, B. E. Williams, and J. T. Glass; Growth and Characterization of Diamond Films on Nondiamond Substrates for Electronic Applications; PIEEE 79(5), 621-646 (1991).
- [ 8]. Y. Matsui, H. Yabe, and Y. Hirose; The Growth Mechanism of Diamond Crystals in Acetylene Flames; Jpn. J. Appl. Phys. 29(8), 1552-1560 (1990).
- [ 9]. Y. Matsui, A. Yuuki, M. Sahara, and Y. Hirose; Flame Structure and Diamond Growth Mechanism of Acetylene Torch; Jpn. J. Appl. Phys. 28(9), 1718-1724 (1989).
- [10]. Y. Matsui, H. Yabe, T. Sugimoto, and Y. Hirose; The Structure of Acetylene Flames for Diamond Synthesis; Diamond and Related Materials 1, 19-24 (1991).
- [11]. R. S. Yalamanchi and K. S. Harshavardhan; Diamond Growth in Combustion Flames; J. Appl. Phys. 68(11), 5941-5943 (1990).

- [12]. M. A. Cappelli and P. H. Paul; An Investigation of Diamond Film Deposition in a Premixed Oxyacetylene Flame; *J. Appl. Phys.* 67(5), 2596-2602(1990).
- [13]. I. Doi, C. B. Pagan, E. A. De Brito, D. Chang, Y. Kochinda, D. M. Navarro da Cruz, G. N. Wakamatu e V. Baranauskas; Análise Espectral de Emissão da Chama de Combustão Oxi-Acetileno Empregado na Deposição de Filmes de Diamante; XVI Congr. Bras. Aplic. Vácuo na Indústria e na Ciência, Resumos ref. 096, Brasília-DF, 1995.
- [14]. K. V. Ravi; Combustion Synthesis: Is It the Most Flexible of the Diamond Synthesis Processes?; *Diamond and Related Materials* 4, 243-249 (1995).
- [15]. D. B. Oakes, J. E. Butler, K. A. Snail, W. A. Carrington, and L. M. Hanssen; Diamond Synthesis in Oxygen-Acetylene Flames: Inhomogeneities and the Effects of Hydrogen Addition; *J. Appl. Phys.* 69(4), 2602-2610 (1991).
- [16]. K. A. Snail and C. J. Craigie; Synthesis of High Quality Diamond Films in a Turbulent Flame; *Appl. Phys. Lett.* 58(17), 1875-1877(1991).
- [17]. P. G. Kosky and D. S. McAtee; An Experimental and Theoretical Investigation of Flame-Formed Diamond; *Mater. Lett.* 9, 369-374 (1989).
- [18]. W. A. Carrington, L. M. Hanssen, K. A. Snail, D. B. Oakes, and J. E. Butler; Diamond Growth in  $O_2 + C_2H_4$  and  $O_2 + C_2H_2$  Flames; *Metallurg. Trans.* 20A, 1282-1284 (1989).
- [19]. I. Glassman; *Combustion*; p.461, 2<sup>nd</sup> Ed, Academic Press, N. York, 1987.
- [20]. K. A. Snail, R. G. Vardinan, J. P. Estrera, J. W. Glesener, C. Merzbacher, C. J. Craigie, C.M. Marks, R. Glosser, and J. A. Freitas Jr.; Diamond Growth in Turbulent Oxygen-Acetylene Flames; *J. Appl. Phys.* 74(12), 7561-7571(1993).
- [21]. C. M. Marks, H. R. Burris, J. Grun, and K. A. Snail; Studies of Turbulent Oxyacetylene Flames Used for Diamond Growth; *J. Appl. Phys.* 73(2), 755-759(1993).
- [22]. P. Alers, W. Hanni, and H.E. Hintermann; A Comparative Study of Laminar and Turbulent Oxygen-Acetylene Flames for Diamond Deposition; *Diamond and Related Materials* 2, 393-396(1992).
- [23]. W. A. Yarbrough, M. A. Stewart, and J. A. Cooper Jr.; Combustion Synthesis of Diamond; *Surface and Coatings Technology* 39/40, 241-252 (1989).
- [24]. N. G. Glumac and D. G. Goodwin; Diamond Synthesis in a Low-Pressure Flat Flame; *Thin Solid Films* 212, 122-126(1992).
- [25]. N. G. Glumac and D. G. Goodwin; Large-Area Diamond Film Growth in a Low-Pressure Flame; *Materials Lett.* 18, 119-122(1993).
- [26]. N. G. Glumac and D. G. Goodwin; Diamond Growth in a Novel Low Pressure Flame; *Appl. Phys. Lett.* 60(21), 2695-2696(1992).
- [27]. J. S. Kim and M. A. Cappelli; A Model of Diamond Growth in a Low Pressure Premixed Flames; *J. Appl. Phys.* 72(11), 5461-5466(1992).
- [28]. J. S. Kim and M. A. Cappelli; Diamond Film Growth in Low Pressure Premixed Ethylene-Oxygen Flames; *Appl. Phys. Lett.* 65(22), 2786-2788(1994).

- [29]. S. J. Harris, Ho Seon Shin, and D. G. Goodwin; Diamond Films from Combustion of Methyl Acetylene and Propadiene; *Appl. Phys. Lett.* 66(7), 891-893(1995).
- [30]. H. S. Shin and D. G. Goodwin; Diamond Growth in Premixed Propylene-Oxygen Flames; *Appl. Phys. Lett.* 66(21), 2909-2911(1995).
- [31]. K. A. Snail, R. G. Vardiman, J. P. Estrera, J. W. Glesener, C. Merzbacher, C. J. Craigie, C. M. Marks, R. Glosser, and J. A. Freitas, Jr.; Diamond Growth in Turbulent Oxygen-Acetylene Flames; *J. Appl. Phys.* 74(12), 7561-7571 (1993).
- [32]. J. J. Schermer, L. J. Giling, and P. Alers; Single Crystal Diamond Deposition by Laminar and Turbulent Acetylene-Oxygen Flames; *J. Appl. Phys.* 78(4), 2376-2384 (1995).
- [33]. C. M. Marks, H. R. Burris, J. Grun, and K. A. Snail; Studies of Turbulent Oxyacetylene Flames Used for Diamond Growth; *J. Appl. Phys.* 73(2), 755-759(1993).
- [34]. J. J. Schermer, W. A. L. M. Elst, and L. J. Giling; The Influence of Differences in Gas Phase between Turbulent and Laminar Acetylene-Oxygen Combustion Flames on Diamond Growth; *Diamond and Related Materials* 4, 1113-1125 (1995).
- [35]. K. V. Ravi; Morphological Instabilities in the Low Pressure Synthesis of Diamond; *J. Mater. Res.* 7(2), 384-393 (1992).
- [36]. M. Murayama, S. Kojima, and K. Uchida; Uniform Deposition of Diamond Films Using a Flat Flame Stabilized in the Stagnation-Point Flow; *J. Appl. Phys.* 69(11), 7924-7926(1991).
- [37]. M. Murayama and K. Uchida; Synthesis of Uniform Diamond Films by Flat Flame Combustion of Oxyacetylene/Hydrogen/Oxygen Mixtures; *Combustion and Flame* 91, 239-245(1992).
- [38]. K. F. McCarthy, E. Meeks, R. J. Kee, and A. E. Lutz; Scaleable Stagnation-Flow Reactors for Uniform Materials Deposition: Application to Combustion Synthesis of Diamond; *Appl. Phys. Lett.* 63(11), 1498-1500 (1993).
- [39]. F. C. N. Hong, H. M. Chang, J. C. Hsieh, J. H. Hwang, and J. J. Wu; Growth of Diamond Film by a Plug-Flow Flat Flame Method; *Thin Solid Films* 212, 127-132(1992).
- [40]. W. Zhu, B.H. Tan, and H.S. Tan; Diamond Thin Films Synthesized by a Multinozzle Oxy-Acetylene Chemical Vapour Deposition Method; *Thin Solid Films* 236, 106-110(1993).
- [41] Y. Tzeng, R. Phillips, C. Cutshaw, T. Srivinyunon, B. H. Loo, and P. Wang; Multiple Flame Deposition of Diamond Films; *Appl. Phys. Lett.* 58(23), 2645-2647(1991).
- [42]. M. Murakawa and S. Takeuchi; Diamond Coating Using Multiple Flame Torches in an Atmospheric Chamber; *Surface and Coatings Technology* 54/55, 403-407(1992).
- [43]. T. Abe, M. Suemitsu, N. Miyamoto, and N. Sato; Microcrystalline Diamond Deposition Using a Combustion Flame of Acetylene and Oxygen with a Magnetic Field; *Appl. Phys. Lett.* 59(8), 911-913(1991).

- [44]. T. Abe, M. Suemitsu, N. Miyamoto, and N. Sato; Formation of 250 $\mu$ m Diameter Diamond Crystals by Combustion Flame Method: Effects of Preformation of Molybdenum Oxide on the Substrate; *J. Appl. Phys.* 73(2), 971-976(1993).
- [45]. T. Abe, M. Suemitsu, and N. Miyamoto; Microcrystalline Diamond Deposition Using Inert-Gas Curtain Combustion-Flame Method; *J. Crystal Growth* 143, 206-212(1994).
- [46]. T. Abe, M. Suemitsu, and N. Miyamoto; Formation of Highly Uniform and Dense Diamond Microcrystal Thin Films Using a Combustion Flame Surrounded by an Inert-Gas Flow; *J. Appl. Phys.* 74(5), 3531-3533(1993).
- [47]. K. Komaki, M. Yanagisawa, M. Miyamoto, and Y. Hirose; Synthesis of Diamond in Combustion Flame under Low Pressures; *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 1814-1817(1993).

# CAPÍTULO 3

## SÍNTESE DO DIAMANTE POR COMBUSTÃO OXIACETILENO

### 3.1 - Dispositivo e Montagem Experimental

A figura 3.1 ilustra esquematicamente o arranjo experimental que utilizamos para os crescimentos dos filmes de diamante pelo método de combustão oxiacetileno. O sistema experimental consiste basicamente de uma tocha, porta - substrato refrigerado para o controle da temperatura da superfície de deposição, termopar, dispositivo para controlar os fluxos dos gases e gases oxigênio e acetileno.

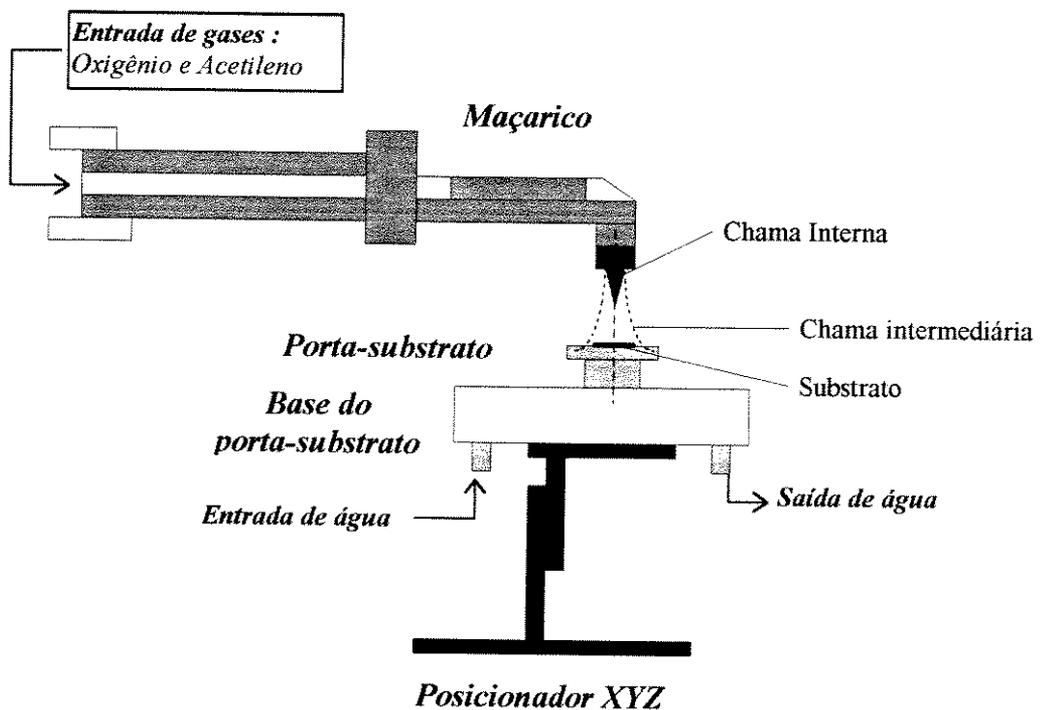


Figura 3.1 : - Esquema da montagem experimental empregada para os crescimentos dos filmes.

Empregamos como tocha um maçarico comercial com câmara para a pré-mistura dos gases e bico nº 1 de abertura do orifício para a saída dos gases de 0.98 mm, utilizados em soldas oxiacetileno. O maçarico foi montado num suporte com facilidades para a movimentação horizontal e vertical e sustentado através de um apoio fixo, alinhado com o eixo central da chama sobre o porta - substrato. Os crescimentos dos filmes foram realizados com a chama perpendicular ao substrato, usando os gases oxigênio (99.9%) e acetileno (98.5%) como combustível e comburente do processo.

O porta substrato foi confeccionado em latão e montado sobre uma base metálica constituído por um bloco de cobre com sistema de refrigeração por circulação de água, visando a dissipação térmica do substrato quando aquecido pela chama. Como a temperatura da chama pode atingir aproximadamente 3500°C ( a temperatura necessária no substrato para a deposição dos filmes de diamante é de 600 - 1100°C), o porta substrato foi construído de forma a possibilitar o controle da temperatura  $T_s$  do substrato aos valores desejados variando-se a altura  $H_s$  do porta substrato em relação ao bloco de cobre e também por meio de resfriamento do bloco de cobre, efetuado através da regulagem do fluxo de circulação da água nesse bloco. O conjunto porta substrato - bloco de cobre foi montado sobre um posicionador XYZ, a fim de facilitar o posicionamento do substrato na distância e região desejada da chama para o crescimento dos filmes.

As medidas dos fluxos dos gases que utilizamos nos experimentos foram efetuadas através de controladores de fluxos independentes para cada gás, regulados e calibrados para o respectivo tipo do gás e pressão empregada para o crescimento, de modo que pudessemos variar a razão de concentração de gases oxigênio : acetileno. A fim de remover possíveis impurezas e o excesso de acetona contida no acetileno, utilizamos na linha do acetileno um filtro de carvão ativado e um dispositivo tipo “armadilha” refrigerada com gelo.

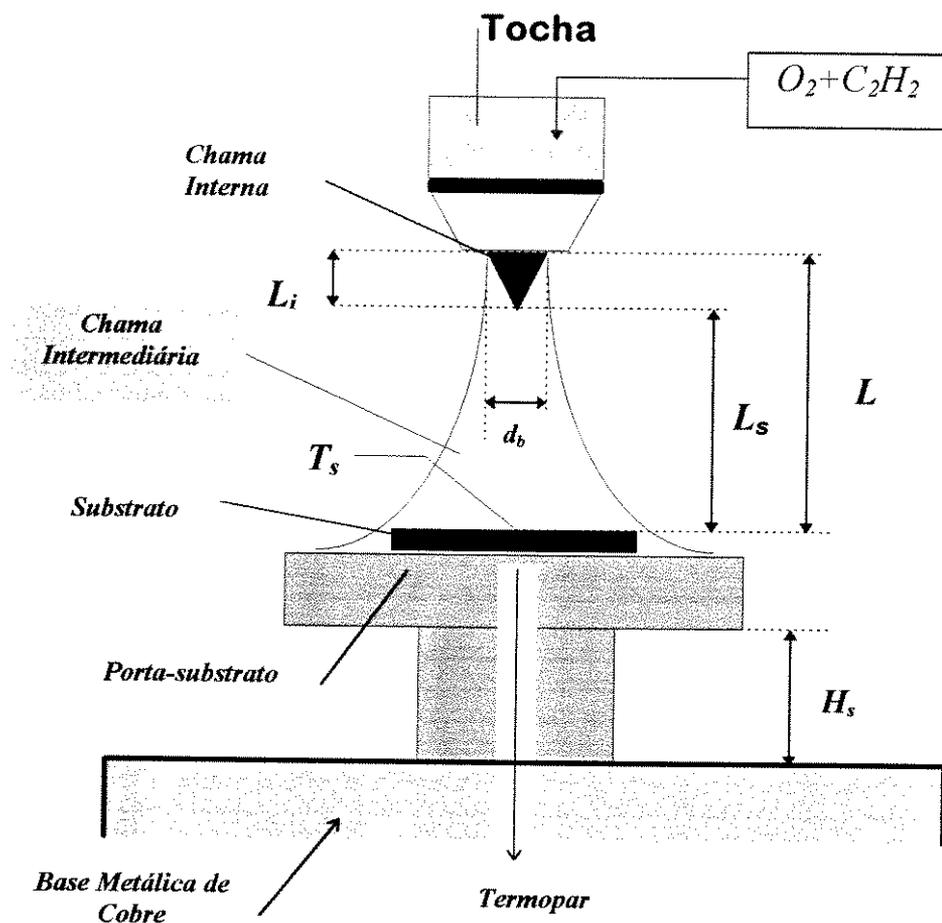
A temperatura  $T_s$  do substrato foi medida por meio de um termopar do tipo K instalado sobre o porta substrato a 0.5 mm da superfície de contato do substrato, procurando uma leitura mais realística da temperatura. Durante a realização dos experimentos de crescimento, periodicamente monitoramos também a temperatura da superfície do substrato através de um pirômetro óptico a cores ajustado para a temperatura máxima de 1200°C e distância de 50 cm, para certificarmos das leituras do termopar.

### 3.2 - Procedimento Experimental e Parâmetros de Crescimento

Utilizamos como substrato para os crescimentos dos filmes de diamante o silício <100> do tipo p de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> de área e 485 µm de espessura. Para facilitar a nucleação e o crescimento, os substratos foram pré-tratados através de polimento com pasta de diamante de 6 µm de diâmetro. Para eliminar as sujeiras e possíveis resíduos do polimento, antes da sua utilização, os mesmos foram limpos com uma solução de álcool e de acetona em ultra-som por um período de 10 minutos.

A fixação do substrato ao porta-substrato para o crescimento dos filmes foi efetuado com a cola prata, evitando assim o deslocamento ou a remoção do substrato durante a deposição devido ao jato dos gases e o mau contato térmico que poderia acarretar erros na leitura de temperatura.

Na figura 2.2 estão indicadas os principais parâmetros do sistema que podem ser variados para o crescimento do filmes. Denotamos como  $L_s$  a distância entre a chama interna até a superfície do substrato,  $L$  a distância do bico à superfície do substrato,  $L_i$  o comprimento da chama interna,  $d_b$  o diâmetro interno do orifício de saída dos gases do bico do maçarico,  $H_s$  a distância da base metálica de cobre ao porta substrato e  $T_s$  a temperatura da superfície do substrato.



**Figura 3.2 : - Representação esquemática da montagem experimental indicando os principais parâmetros variáveis do processo.**

Além da distância  $L_s$  da chama interna ao substrato, outros parâmetros importantes no crescimento dos filmes por este processo de combustão são a temperatura  $T_s$  do substrato, a taxa de concentração dos gases  $R = [O_2/C_2H_2]$  e o tempo de deposição  $t_d$ . Inicialmente, a partir de uma série de experimentos de crescimento estabelecemos os parâmetros necessários e empregados para a obtenção das amostras usadas para este trabalho.

Os experimentos de crescimento foram todos realizados a uma distância  $L_s$  fixa de 3 mm, tempo de deposição de 120 minutos e fluxo total dos gases de 1.95 l/min., com a pressão dos gases mantida constante em 0.8 kgf/cm<sup>2</sup> (780 mbar) para o acetileno e 2 kgf/cm<sup>2</sup> (1960 mbar) para o oxigênio.

A fim de estudarmos a morfologia dos filmes depositados em função da taxa dos gases R e da temperatura do substrato  $T_s$ , realizamos uma série de experimentos variando a temperatura  $T_s$  de 600 a 1050°C com incremento de 50°C entre cada crescimento para o outro e com taxas de mistura dos gases variando de 0.80 a 1.05 também com um incremento de 0.50 entre cada um dos experimentos, abrangendo dessa forma uma ampla gama de resultados relacionando R e  $T_s$ . Nesse aspecto, ainda para melhor analisarmos os efeitos da temperatura do substrato sobre a morfologia dos filmes depositados, crescemos vários filmes com a taxa de mistura R fixa em 1.00 e variando  $T_s$  de 600 a 1050°C. Os parâmetros experimentais que empregamos para a obtenção das amostras que utilizamos para este trabalho estão resumidos na tabela 3.1.

**Tabela 3.1 : - Condições Experimentais Utilizadas para o Crescimento dos Filmes**

Substrato	Si <100> tipo p, pré-tratados
Pressão	atmosférica (em ambiente aberto)
gás	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	960 - 1090 cm <sup>3</sup> /min. - padrão
O <sub>2</sub>	860 - 990 cm <sup>3</sup> /min. - padrão
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> =	1950 cm <sup>3</sup> /min. - padrão
R = [O <sub>2</sub> ]/[C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ]	0.8 - 1.05
Temp. Substrato ( $T_s$ )	600 - 1050°C
Dist. Chama-Substrato ( $L_s$ )	3 mm
Tempo de Deposição	120 minutos

### 3.3 - Caracterização e Análise das Amostras

Inicialmente, logo após cada um dos experimentos de crescimento, todos os filmes obtidos foram analisados por Microscopia Óptica para uma avaliação preliminar dos resultados de deposição e posteriormente, através de caracterização das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) foram estudadas a morfologia de sua superfície e a estrutura dos filmes depositados. Efetuamos também as medidas de Espectroscopia Raman no centro, no meio (anular) e na borda dos filmes depositados a fim de avaliarmos a formação ou não do diamante, assim como detetarmos os carbonos não adiamantados como carbono amorfo e grafite incrustados nos mesmos. As medidas Raman foram feitas na faixa de 1150 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  à temperatura ambiente, usando um laser de Argônio operando em 4880 Å com 200 mW de potência como fonte de luz de excitação.

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentamos os resultados dos estudos da variação da temperatura do substrato e da taxa de mistura dos gases ( $R$ ) na morfologia dos filmes de diamante depositados por combustão de gases oxigênio e acetileno. As amostras dos filmes utilizadas para estes estudos foram depositadas variando apenas a temperatura do substrato ou a taxa  $R$  dos gases, mantendo todos os demais parâmetros de deposição constantes como a distância, o tempo de deposição e o fluxo total dos gases.

A apresentação e a discussão dos resultados foram divididas em três etapas: a primeira mostrando a influência da taxa  $R$  na morfologia dos filmes depositados com a temperatura constante de  $900^{\circ}\text{C}$ , a segunda mostrando os efeitos da variação da temperatura do substrato em amostras obtidas com a taxa dos gases constante de  $R = 1.00$  e por último, uma análise das qualidades Raman das amostras estudadas.

### 4.1 - Morfologia e Medidas Raman

#### 4.1.1 - Influência da Taxa de Fluxo dos Gases $R$

Os experimentos foram realizados para uma temperatura do substrato constante de  $900^{\circ}\text{C}$  variando-se a taxa  $R$  de 0.80 até 1.05 em intervalos de 0.05 conforme as condições de crescimento resumidas na tabela 4.1.

No conjunto das fotos da figura 4.1 mostramos agrupada as imagens SEM da superfície da amostra 1, depositada com a taxa  $R = 0.80$ , nas suas diferentes regiões de deposição.

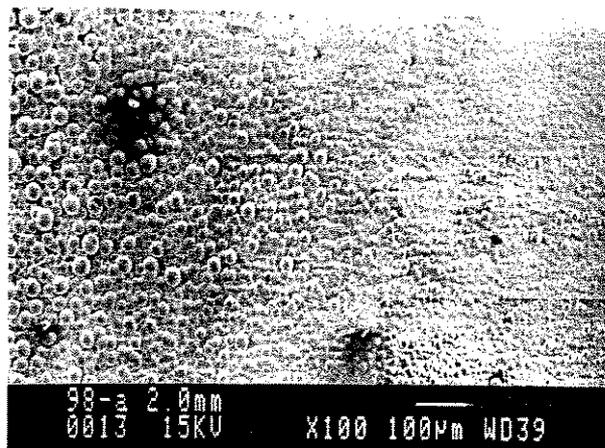
**Tabela 4.1: - Condições Experimentais das Amostras Depositadas**

Experimento	Temperatura Substrato [°C]	Taxa R mistura de gases	Tempo de deposição [min]	Distância Bico/substrato [mm]	Fluxo total [cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> ]
amostra 1	900	0.80	120	5	1950
amostra 2	900	0.85	120	5	1950
amostra 3	900	0.90	120	5	1950
amostra 4	900	0.95	120	5	1950
amostra 5	900	1.00	120	5	1950
amostra 6	900	1.05	120	5	1950

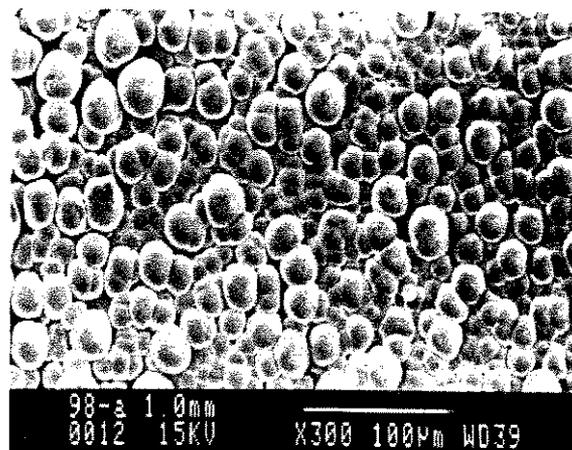
Na região central do filme (figura 4.9a) observa-se o predomínio de estruturas do tipo cauliformes agrupadas numa formação lembrando uma couve-flor e na região intermediária ou anular (figura 4.9b), o predomínio de estruturas tipo esférica, parecida a bolhas de espuma de sabão. Este mesmo tipo de estruturas são vistas também na região da borda do filme (figura 4.9c), numa amostra em que a área de deposição do filme foi de aproximadamente 6 mm de diâmetro.

A figura 4.2 mostra os espectros Raman desta amostra 1 correspondentes às regiões do centro, intermediária (meio) e da borda do filme. No espectro referente a região central da amostra nota-se simplesmente uma ligeira variação do sinal espectral, sem possibilidades de identificação nítida dos picos de diamante e das outras fases de carbono.

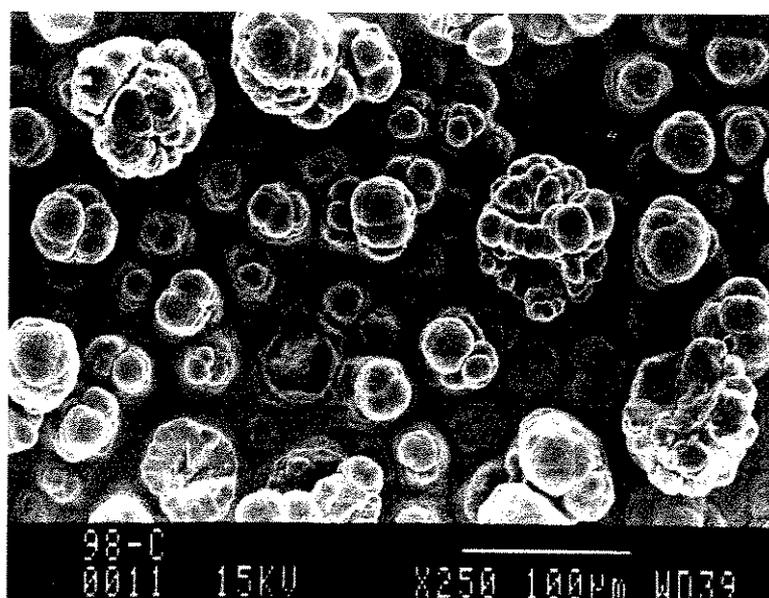
A borda também apresenta sinal espectral de característica semelhante ao apresentado pelo filme depositado na região central, porém com uma intensidade menor que a anterior, dificultando mais a identificação do diamante e fases grafitica.



(a)

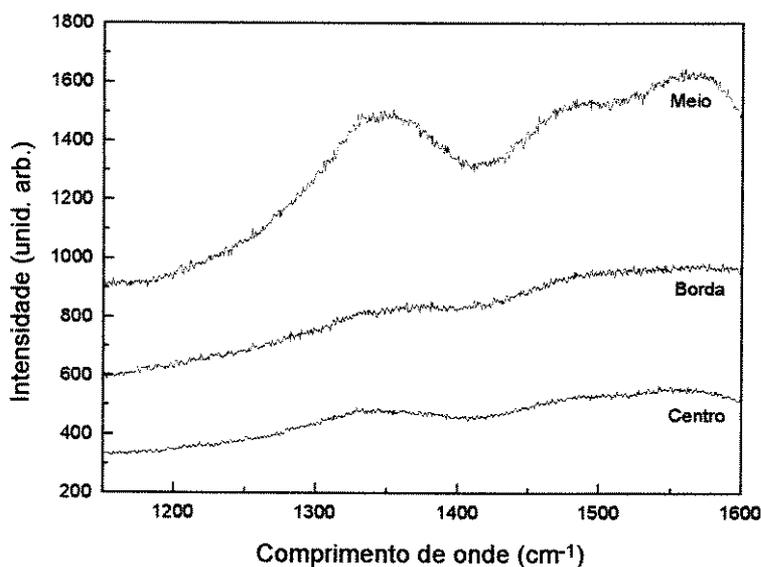


(b)



(c)

**Figura 4.1: Imagens SEM da superfície de uma amostra obtida com a taxa  $R = 0.80$  ( $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), mostrando as regiões do filme: (a) borda; (b) intermediária; (c) centro**



**Figura 4.2: - Espectros Raman da amostra 1 depositada com a taxa  $R = 0.80$  ( $900^{\circ}\text{C}$ ), mostrando as características de cada uma das regiões do filme**

Já o espectro da região intermediária ou anular mostra picos com intensidades maiores do que das demais regiões, mas com as mesmas características. Nota-se um pico na faixa do espectro em 1300 a  $1400\text{ cm}^{-1}$  centrado em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , sem diferenciar o sinal  $\text{sp}^3$  das estruturas de microcristais ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ). O sinal espectral para as fases gráficas  $\text{sp}^2$  são largas e intensas estendendo de  $1450$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , com picos nitidamente observáveis, respectivamente em torno de  $1480$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$ .

Nas imagens da figura 4.3 são mostradas as estruturas dos cristais depositadas na amostra 2 com a taxa de  $R = 0.85$ . Observa-se dessas micrografias que os cristais formados na região central da amostra (figura 4.3b) são de estruturas amorfa semelhante as encontradas na amostra anterior para o mesmo local. Observam-se nesta micrografia as estruturas maiores que sobressaem em

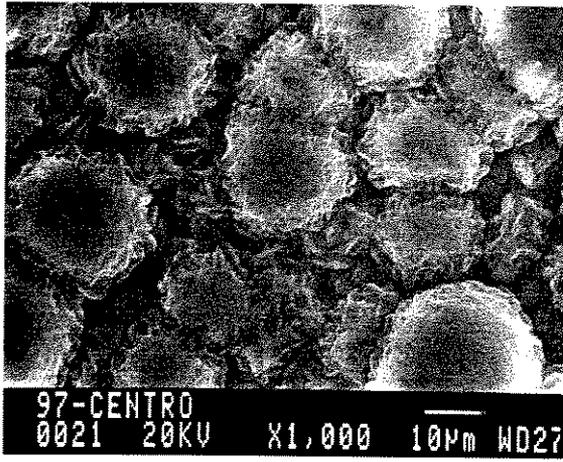
relação as outras, revelando depósitos de carbono na camada inferior. A espessura dessa região central do filme foi da ordem de 100  $\mu\text{m}$ , o que resulta numa taxa média de deposição de 50  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ . Entretanto, a superfície formada é totalmente irregular com estruturas não uniformes e pobremente consolidadas.

Nestas condições de crescimento, tanto a região intermediária quanto a borda apresentaram estruturas do tipo esféricas. Nas imagens SEM da região intermediária (figura 4.3a) nota-se a formação de vales causada pela ocorrência da deposição em camadas, provavelmente constituídas por depósitos compostos de carbono. A dimensão dessas estruturas depositadas são maiores nesta região anular do que na região da borda (figura 4.3c), a qual apresenta uma superfície mais homogênea e granulometria uniforme, embora não totalmente coalescida e apresente espaçamentos entre os grupos formados.

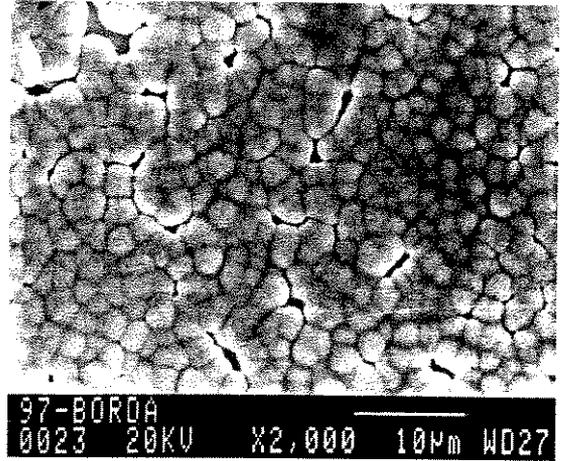
Os espectros Raman desta amostra 2 são apresentados na figura 4.4. Apesar do filme apresentar a característica acima mencionada, nota-se nos espectros Raman os picos que possibilitam uma identificação mais distinguível das ligações  $\text{sp}^3$  se comparados com os dados da amostra 1. O sinal espectral da região de borda é menos intenso, porém, percebendo-se nitidamente o pico referente as ligações  $\text{sp}^3$  e com evidência apenas perceptível da presença de outras fases de carbono. Dentre as três regiões de deposição desta amostra 2, a região central foi a que mostrou mais claramente tanto o pico de  $\text{sp}^3$  em 1332  $\text{cm}^{-1}$  quanto o de fases grafítica  $\text{sp}^2$ , abrangendo uma larga faixa do espectro com pico centralizado em 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Na região intermediária ou anular o espectro Raman mostra o pico característico da deposição do diamante proporcionalmente equivalente a região da borda e uma alta formação de carbono.

No contexto geral essa amostra apresenta no seu conteúdo diamantes, mas com uma forte concentração de fases grafítica e carbono sólido.

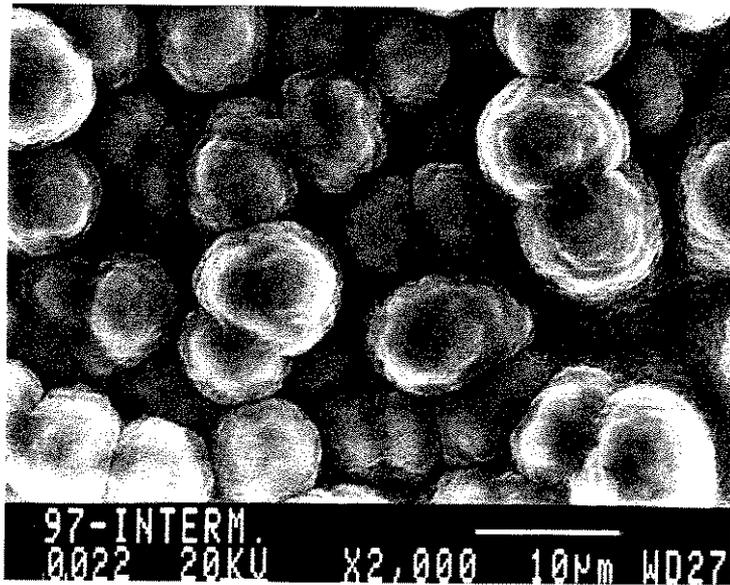
A figura 4.5 mostra o conjunto de micrografias SEM da superfície da amostra 3 depositada com a taxa  $R = 0.9$  e temperatura de 900°C.



(a)

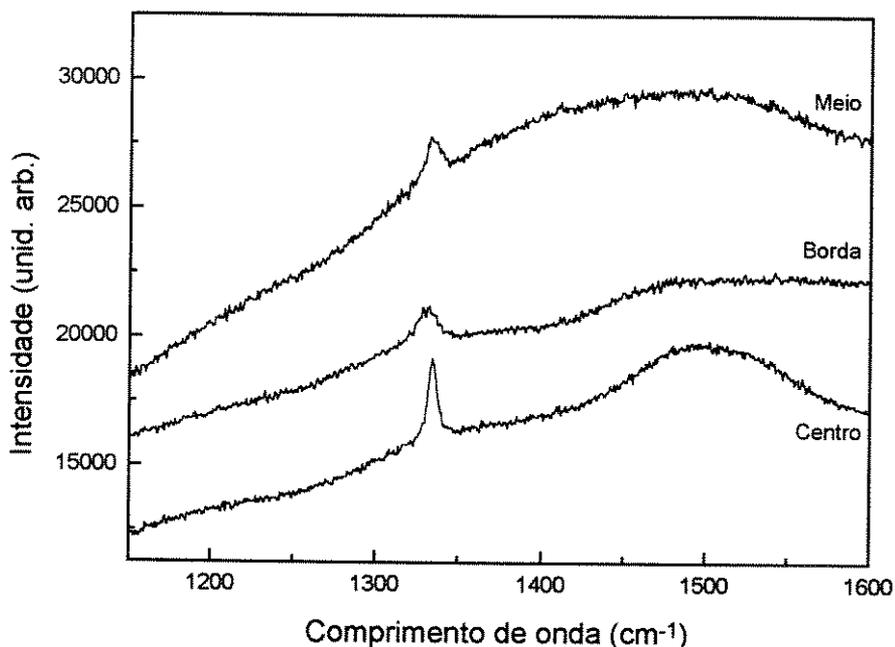


(b)



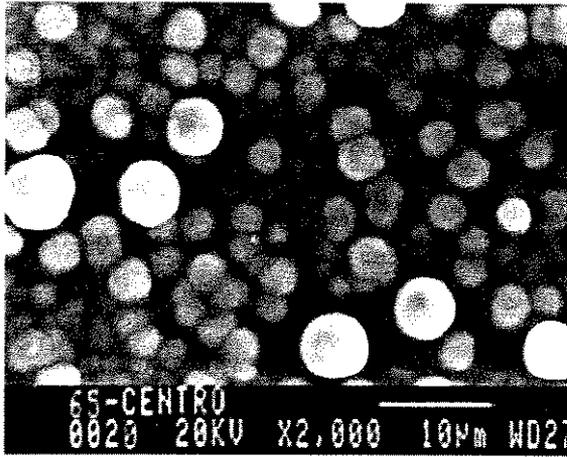
(c)

**Figura 4.3: - Imagens SEM da superfície de uma amostra depositada com taxa  $R = 0.85$  ( $900^{\circ}\text{C}$ ), mostrando as regiões do filme: (a) centro; (b) borda; e (c) destacando a região intermediária.**

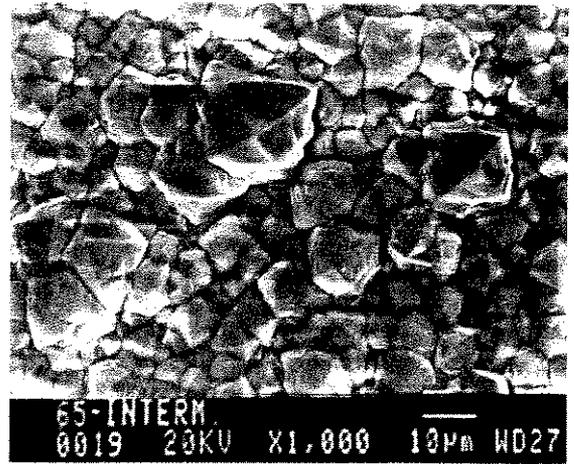


**Figura 4.4: - Espectros Raman da amostra 2 depositada com a taxa  $R = 0,85$  ( $900^{\circ}\text{C}$ ), mostrando as características do filme nas suas diferentes regiões**

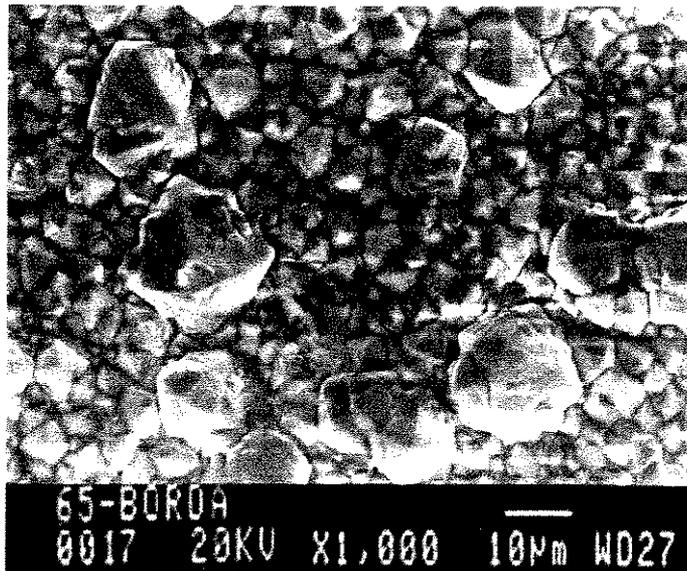
Observa-se nesta amostra mudanças consideráveis das estruturas dos cristais que constituem o filme nas três regiões analisadas. Na região central (figura 4.5a), predominou-se no filme depósitos de estruturas do tipo esféricas (DLC) e na região intermediária (figura 4.5b) a formação de cristais com estruturas octaédricas de hábitos  $\langle 111 \rangle$  com uma razoável uniformidade cristalina até a região próxima da borda. A região da borda (figura 4.5c) também apresentou a formação de cristais de estruturas octagonais mas de tamanhos menores que os da região anular.



(a)

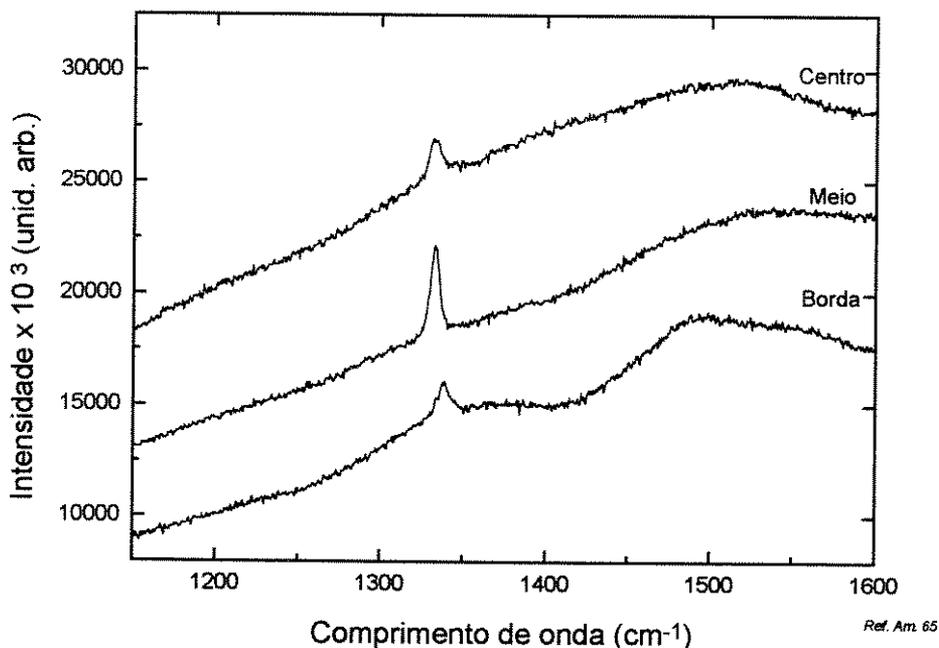


(b)



(c)

**Figura 4.5: - Imagens SEM da superfície de uma amostra depositada com taxa R = 0.90 (900°C), mostrando as regiões do filme: (a) centro; (b) borda; e (c) intermediária.**



**Figura 4.6: - Espectros Raman da amostra depositada com a taxa  $R = 0.90$  ( $900^{\circ}\text{C}$ ), mostrando as características nas diferentes regiões do filme**

Conforme pode ser notada nas micrografias, tanto na região intermediária quanto na borda houve a sobredeposição no filme acima mencionado de vários cristais de mesma estrutura octagonal mas de dimensões maiores, tornando as superfícies dessas regiões do filme bastante rugosas.

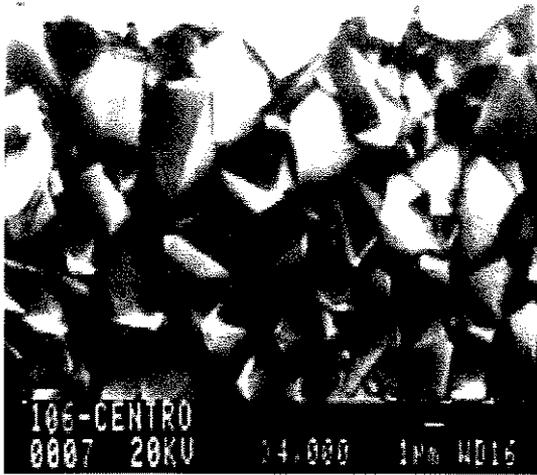
Comparando-se as imagens SEM das superfícies das amostras 3 com as anteriores, percebe-se facilmente as mudanças verificadas na morfologia do filme depositado. Nota-se nessa condição de crescimento uma alteração significativa nas estruturas dos cristais formados, mostrando uma transição morfológica dos depósitos de diversas composições de carbono de forma estrutural indefinida para os de cristais facetados.

Os sinais dos espectros Raman desta amostra 3 (figura 4.6) apresentam picos característicos das ligações  $sp^3$  e  $sp^2$  mais perceptíveis e distintos do que nos espectros das amostras anteriores. Observa-se o sinal correspondente ao pico de diamante de forma mais acentuada na região intermediária (meio) e com relativa intensidade na região central e na borda do filme depositado. Nota-se também nesses espectros, nitidamente a presença de fases gráficas com picos em torno de  $1480 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ .

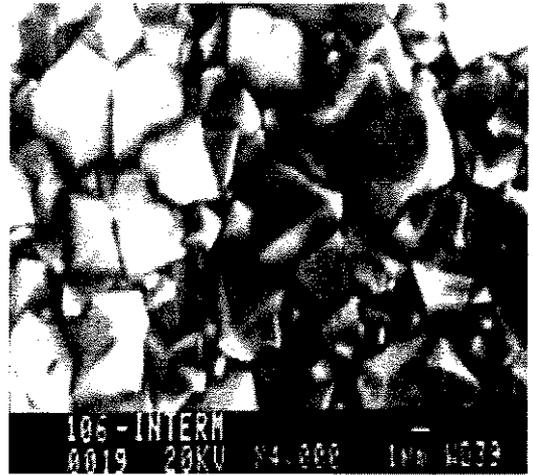
Na amostra 4, as imagens SEM da superfície do filme depositado com a taxa  $R = 0.95$  (figura 4.7), mostram cristais com estruturas e facetamento mais definido que os observados nas amostras crescidas com taxas de gases menores. Tanto na região central (figura 4.7a) quanto na intermediária (figura 4.7b), assim como na borda verificou-se a formação de cristais com estruturas octaédricas de hábito  $\langle 111 \rangle$  e cubo-octaédricas de orientação  $\langle 100 \rangle$ , apresentando semelhanças na forma e no tamanho dos grãos, exceto na região de borda onde houve uma pequena redução no tamanho dos cristais. Os filmes depositados nessas condições de crescimento apresentaram de um modo geral uma granulometria razoavelmente uniforme sem variações estruturais em toda a extensão do filme

Os espectros Raman desta amostra 4 apresentados na figura 4.8 mostram sinais característicos do diamante e de outras fases de carbono de forma bem mais definidas do que a amostra anterior (amostra 3), praticamente com o mesmo aspecto para todas as regiões do filme. Nota-se o pico de diamante de intensidade maior na região intermediária do que nas outras regiões. Percebe-se ainda dos espectros Raman que os sinais característicos das ligações  $sp^3$  e  $sp^2$  tornam-se cada vez mais evidentes a medida em que aumenta a taxa da mistura de gases.

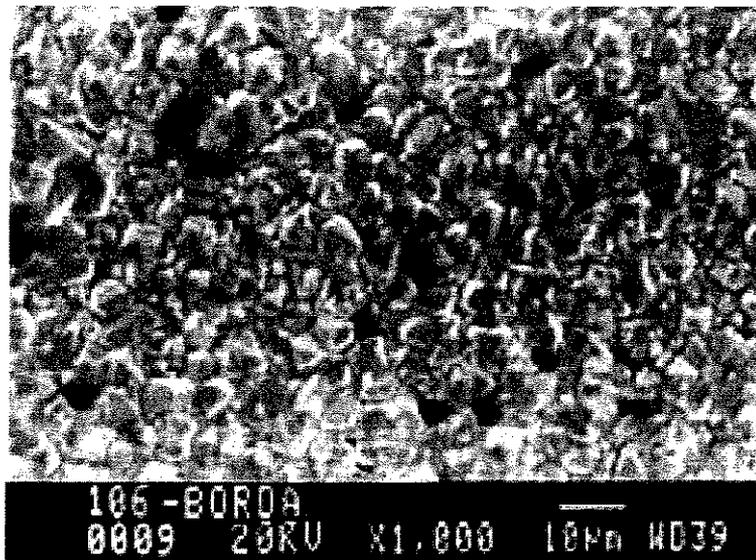
As micrografias SEM da amostra 5 obtida com a taxa  $R = 1.00$  (figura 4.9) mostram a deposição de cristais bem facetados na região do centro e intermediária.



(a)

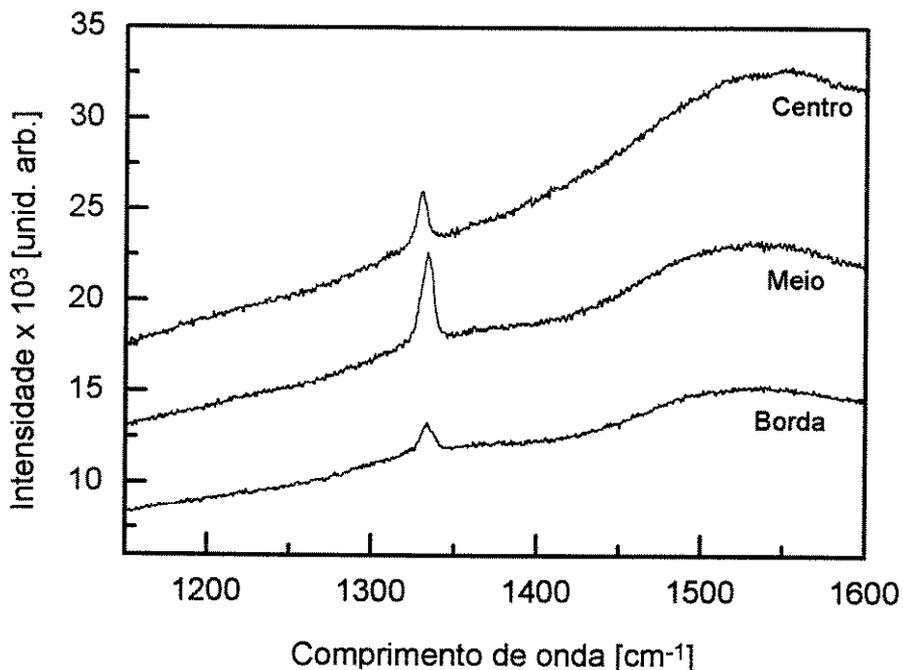


(b)



(c)

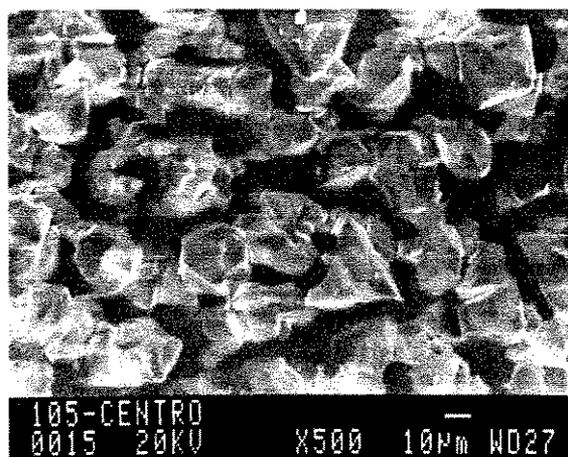
**Figura 4.7:** - Imagens SEM da superfície de uma amostra depositada com taxa  $R = 0.95$  ( $900^{\circ}\text{C}$ ), mostrando as regiões do filme: (a) centro; (b) intermediária; e (c) borda.



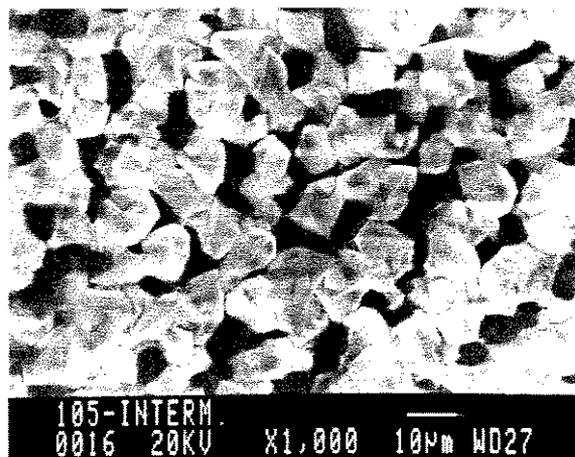
**Figura 4.8: - Espectros Raman da amostra 4 depositada com a taxa  $R = 0.95$  ( $900^{\circ}\text{C}$ ), mostrando as características das diferentes regiões**

Observa-se na região central cristais dos tipos octaédricos  $\langle 111 \rangle$  e cubo-octaédricos  $\langle 100 \rangle$  distribuídos e misturados sobre a superfície do filme. Em direção à borda da deposição verifica-se uma redução dos cristais do tipo  $\langle 100 \rangle$  em relação aos  $\langle 111 \rangle$  e aumento de espaços vazios entre os cristais com diminuição no tamanho dos grãos.

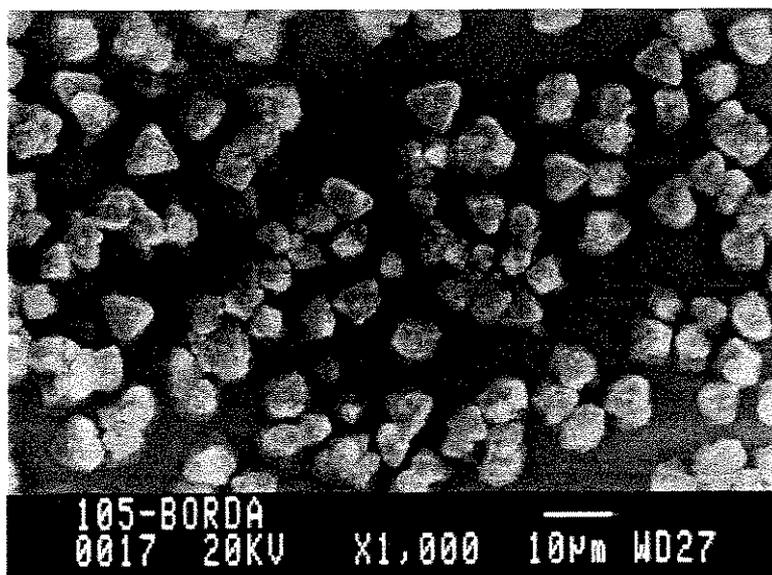
Os espectros mostrados na figura 4.10 apresentam picos característicos de intensidade significativa em  $1332\text{ cm}^{-1}$  para todas regiões da amostra. A região intermediária apresentou pico referente a ligações  $\text{sp}^3$  mais estreita e de maior intensidade do que os espectros das demais regiões. Adicionada a esta característica nota-se que as fases gráficas são de menor intensidade no centro e na região intermediária ou anular da amostra, indicando a deposição do filme de melhor qualidade nestas regiões.



(a)

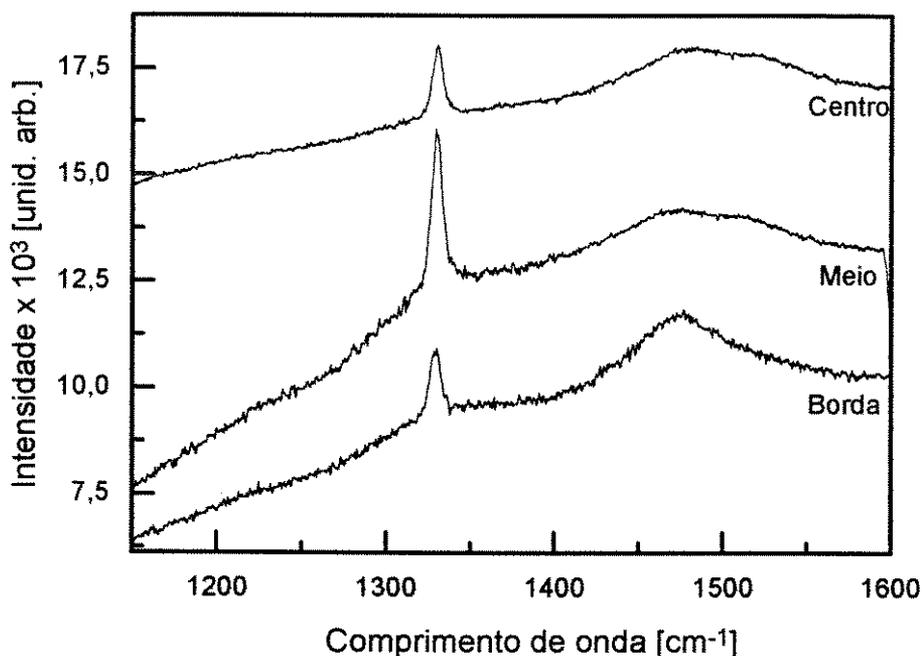


(b)



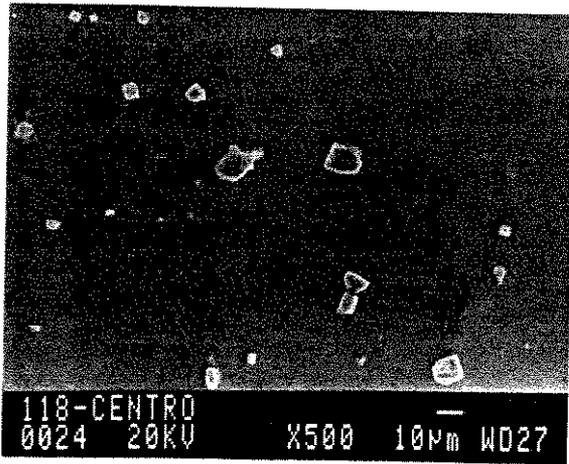
(c)

**Figura 4.9: - Imagens SEM da superfície de uma amostra depositada com taxa R = 1.00 (900°C), mostrando as diferentes regiões do filme: (a) centro; (b) intermediária; e (c) borda.**

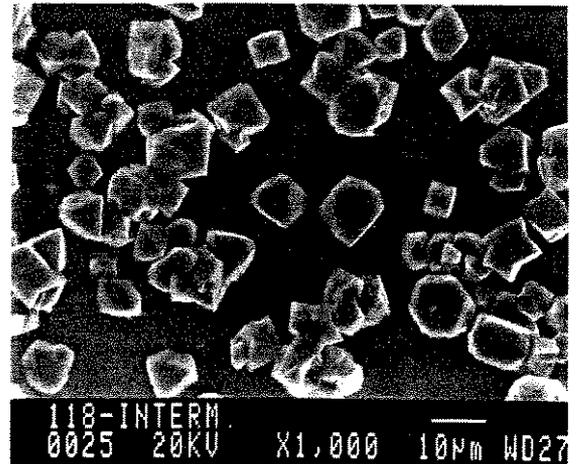


**Figura 4.10: - Espectros Raman da amostra 5 depositada com a taxa  $R = 1.00$  ( $900^{\circ}\text{C}$ ), mostrando as características das diferentes regiões**

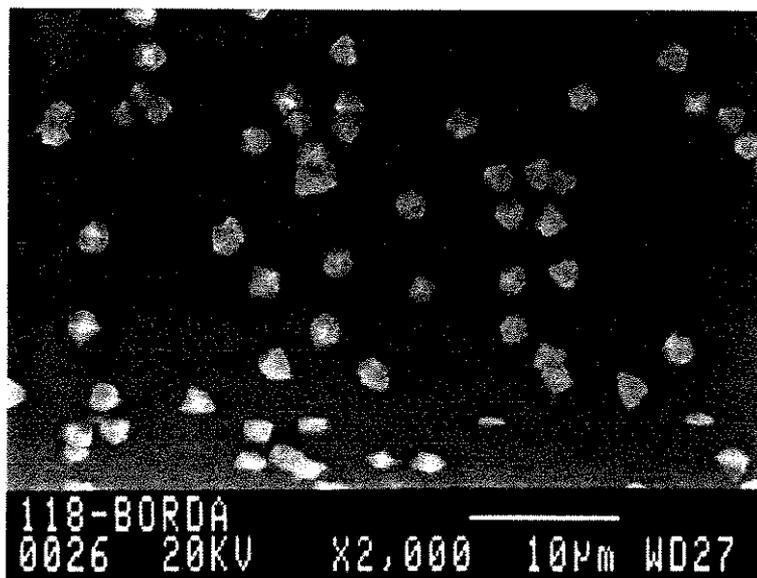
Para a amostra 6 em que a deposição foi efetuada com  $R = 1.05$ , as imagens SEM da sua superfície (figura 4.11) mostram a formação de estruturas dos tipos octagonais, cubo-octagonais e estruturas geminadas nas regiões central, anular e na borda do filme depositado. Nota-se uma mudança sensível na característica de deposição com esta taxa de mistura de gases. Não se verificou a formação de filmes, mas uma deposição isolada de cristais de facetamentos bem definidos espalhados sobre toda a área de incidência da chama. A densidade dos cristais formados foi baixíssima no centro, sendo maior na intermediária seguida da região de borda do filme.



(a)

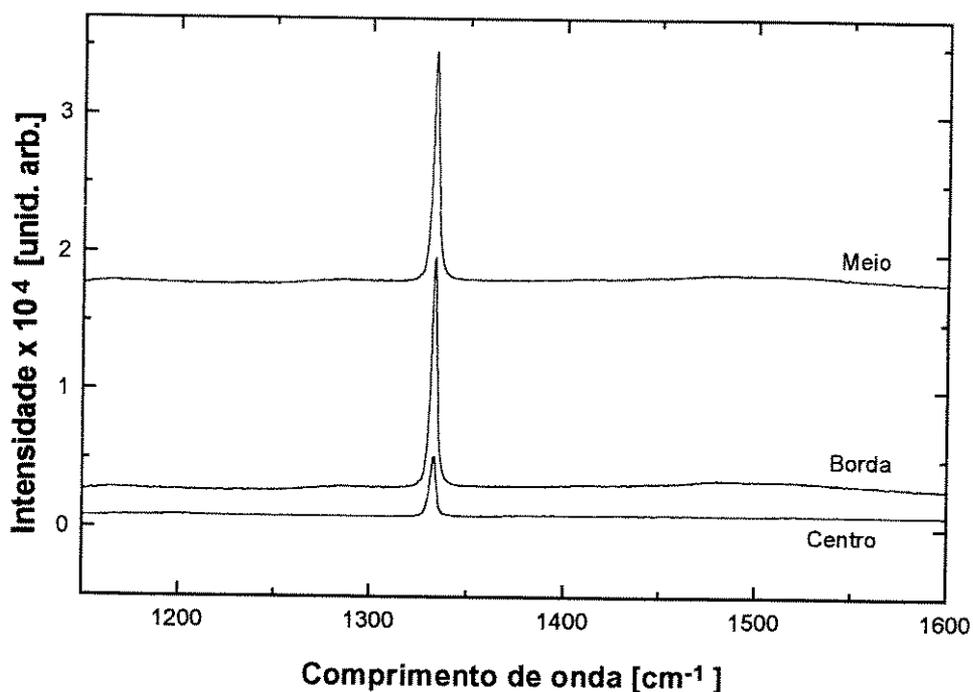


(b)



(c)

Figura 4.11: - Imagens SEM da superfície de uma amostra depositada com taxa  $R = 1.05$  ( $900^{\circ}\text{C}$ ), mostrando as regiões do filme: (a) centro; (b) intermediária; e (c) borda.



**Figura 4.12: - Espectros Raman da amostra 6 depositada com a taxa  $R = 1.05$  ( $900^{\circ}\text{C}$ ), mostrando as características das diferentes regiões**

Os espectros Raman desta amostra mostrados na figura 4.12 apresentaram picos bastante estreitos e intensos em  $sp^3$ , praticamente sem a indicação das linhas referentes a outras fases de carbono, exceto na região da borda em que se nota no seu espectro a presença de fases gráficas. Esses espectros demonstram a excelente qualidade dos cristais de diamante depositados nestas condições de crescimento.

A partir dos resultados apresentados acima, observa-se que a deposição dos filmes no método de combustão de chamas oxiacetileno se verifica com uma simetria radial, formando regiões em forma de anéis que agrupam um conjunto de cristais com as mesmas formas em torno do centro do filme ou local de incidência da chama.

De um modo geral, as amostras estudadas teve uma área de deposição dos filmes de 5 a 7 mm de diâmetro médio e a densidade dos cristais que variaram com os locais da amostra, sendo maior na região anular e menor no centro e na borda do filme dependendo das condições experimentais. Apresentaram uma alta taxa de crescimento podendo-se observar em poucos minutos a formação de uma densa camada de deposição do filme.

Nas amostras depositadas e estudadas foram observadas ao longo das superfícies dos filmes depositados, dependendo das condições experimentais, várias alterações estruturais como a uniformidade, homogeneidade e diferenças nas morfologias dos cristais formados.

**Tabela 4.2: - Resumo dos Resultados das Amostras Analisadas**

	Temperatura Substrato [°C]	Taxa R [O <sub>2</sub> ]/[C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ]	Morfologia
amostra 1	900	0.80	Centro - Cauliforme Meio - Esférica (DLC) Borda - Esférica (DLC)
amostra 2	900	0.85	Centro - Cauliforme Meio - Esférica (DLC) Borda - Esférica (DLC)
amostra 3	900	0.90	Centro - Esférica (DLC) Meio - Octaédrica Borda - Octaédrica
amostra 4	900	0.95	Centro - Octaédrica e Cubo-octaédrica Meio - Octaédrica e Cubo-octaédrica Borda - Octaédrica e Cubo-octaédrica
amostra 5	900	1.00	Centro - Octaédrica e Cubo-octaédrica Meio - Octaédrica e Cubo-octaédrica Borda - Octaédrica e Cubo-octaédrica
amostra 6	900	1.05	Centro - Octaédrica e Cubo-octaédrica Meio - Octaédrica e Cubo-octaédrica Borda - Octaédrica e Cubo-octaédrica

Os resultados apresentados pelas amostras analisadas estão resumidas na tabela 4.2 juntamente com as respectivas condições de deposição. Conforme se observa desta tabela, as amostras depositadas podem ser agrupadas quanto a

estrutura do filme formado em três categorias morfológicas: as do tipo amorfa, as facetadas e as combinadas. Na categoria do tipo amorfa incluímos todas variações de carbono tais como carbono sólido, grafite, carbono amorfo, DLC e os microcristais de grafite ( $\mu$ -C). As estruturas facetadas são constituídas de cristais orientados com hábitos bem definidos [1], sendo que as mais encontradas nas amostras estudadas foram as formas octagonais e cubo-octagonais. As do tipo combinadas são aquelas que exibem facetamentos agregados a estruturas amorfas ou a outros cristais que apresentam uma segunda nucleação.

As diferentes morfologias observadas nestas amostras podem ser atribuídas às variações das espécies responsáveis pelo crescimento, uma vez que as amostras foram obtidas a uma temperatura constante de 900°C variando somente a taxa R. Supõem-se que os gradientes térmicos distribuídos sobre a superfície do filme durante a deposição, nestas condições, sejam iguais para todas as amostras. Portanto, em princípio, a temperatura do substrato não deve ser o principal fator responsável por estas alterações na morfologia dos cristais depositados. Quanto as variações observadas nas estruturas de diferentes locais de uma mesma amostra ( regiões do centro, intermediária ou anular e borda do filme), esta pode ser compreendida em termos da distribuição térmica ao longo da superfície do substrato que variam radialmente do centro de incidência da chama para as extremidades do filme. Neste aspecto, a borda da deposição corresponde a parte da chama de menor temperatura em decorrência de maior contato com o ar frio do ambiente, sendo portanto, uma região mais pobre em radicais com o potencial químico necessário ao crescimento do filme.

Com relação às variações das espécies químicas, um dos parâmetros que diretamente influi na concentração das espécies necessárias ao crescimento dos filmes é a taxa R da mistura dos gases, o que pode ser facilmente observada a partir das reações de combustão (2) a (4) apresentada no item 2.3. A alteração do R implica nas alterações das concentrações das espécies de carbono, hidrogênio e

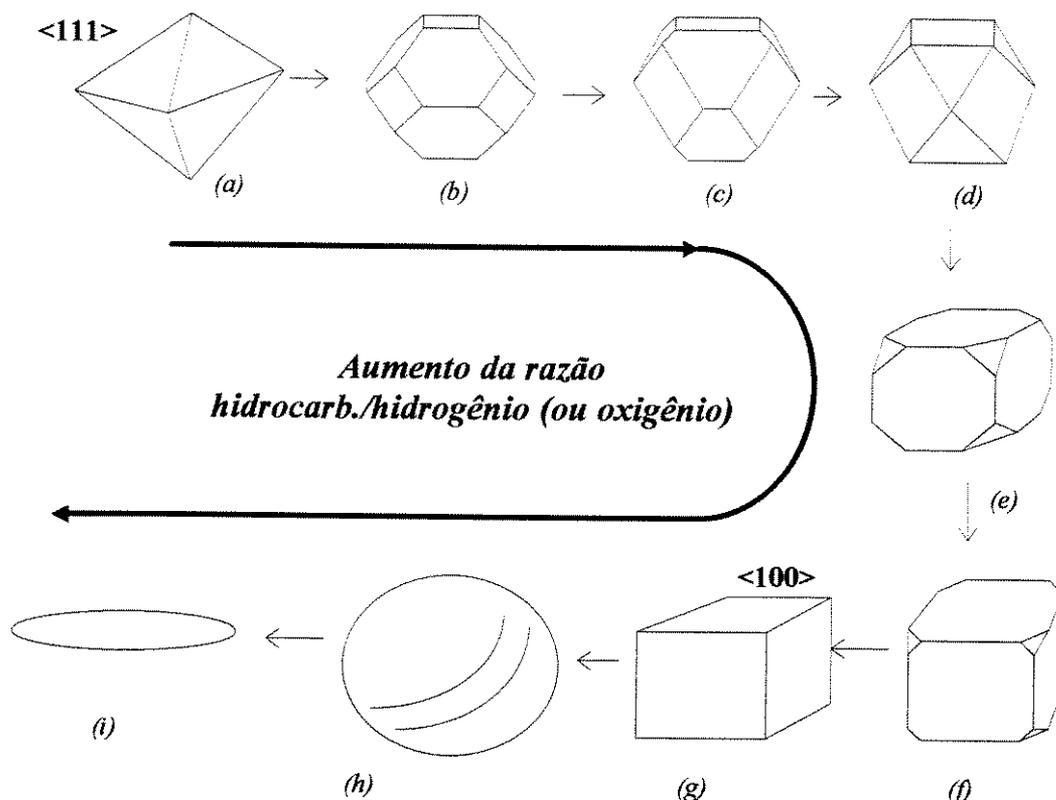
de oxigênio no ambiente de deposição, conseqüentemente, afetando as estruturas dos filmes formados.

Os efeitos da concentração de hidrocarbonetos na estrutura e na morfologia dos cristais de diamante e do filme foram estudados por Kobashi et al [2] para processos assistidos por filamento quente e plasma de microondas, e por Ravi et al [3] e Capelli [4] em combustão de gases oxigênio e acetileno. Esses autores observaram que com o aumento da concentração de espécies de carbono se verifica a transformação da estrutura e da morfologia dos cristais de diamante de orientação  $\langle 111 \rangle$  para  $\langle 100 \rangle$ . Estas mudanças estruturais e morfológicas têm sido observadas em vários métodos CVDs inclusive na técnica de tocha oxiacetilênica [3].

Na figura 4.13 ilustramos esquematicamente estas transformações adaptada dos trabalhos dos autores acima mencionados [2-4]. Nesta ilustração mostramos as transformações que podem ocorrer na estrutura e na morfologia dos cristais de diamante e do filme em função da variação da taxa de concentração de hidrocarbonetos/(hidrogênio ou oxigênio) na mistura de gases empregada para o crescimento dos filmes. Dependendo das condições experimentais e da concentração de hidrocarbonetos utilizada no processo, a estrutura e a morfologia dos cristais e do filme pode variar desde formas octaédricas, passando por cubo-octaédricas e cúbicas, até transformações de fase para amorfo e ou grafite com o aumento das espécies de carbono.

Baseada na exposição acima, supomos que as alterações na estrutura e na morfologia dos cristais observadas nas amostras analisadas sejam devidas às variações na quantidade das espécies responsáveis pelo crescimento, visto que a alteração na taxa R implica na variação da taxa de hidrocarbonetos/oxigênio.

Nas amostras depositadas com a taxa  $R < 0.9$  observamos a formação de filmes com estruturas amorfa, grafite e outros tipos de carbono sólido, na região do centro, na intermediária ou anular e na borda.



**Figura 4.13 : - Ilustração esquemática das transformações da estrutura e da morfologia do diamante em função da variação da taxa de concentração de hidrocarboneto/hidrogênio (ou oxigênio) na mistura dos gases. A morfologia dos cristais de diamante e dos filmes mudam de Octaedro (a), cubo-octaedros (b, c, d), dodecaedros (e, f) e cubo (g), seguida pela transformação de fase para carbono amorfo e grafite (h, i) com o aumento da concentração de carbono.**

No centro onde temos uma abundância de espécies carbônicas verificou-se a formação de estruturas mais complexas que nas outras regiões. Nas mesmas condições de R, resultados similares de formação de carbono sólido, DLC e aumento das fases não-diamantadas com o aumento da concentração de hidrocarbonetos foram observados também por Hirose et al. [5] e Ravi et al [3]. Estes resultados podem ser compreendidos a partir das reações de combustão de

que com o aumento da concentração de acetileno se verifica uma saturação das espécies de carbono e uma diminuição das espécies de hidrogênio e de oxigênio. A presença das espécies carbônicas em excesso no ambiente de crescimento resulta na formação rápida de estruturas não-diamante como carbono sólido, carbono amorfo, grafite e fuligem. Os radicais de hidrogênio e de oxigênio também são necessários em quantidades satisfatórias para a remoção e ataque das fases de carbono não-diamantes e formação dos diamantes de boa qualidade.

As amostras depositadas com taxa  $R < 0.9$  reflete a saturação das espécies carbônicas. O mesmo efeito se nota ainda na amostra 3 depositada com a taxa  $R=0.9$ , principalmente na região central, onde observa-se a formação de estruturas amorfa. Nas regiões anular e borda as condições foram já favoráveis à deposição de cristais facetados de estruturas octaédricas. Neste aspecto, a taxa  $R=0.9$  de mistura dos gases representa um ponto de transição ou mudança da estrutura do filme depositado de característica amorfa para os de cristais facetados.

Com a diminuição da concentração de acetileno na mistura, ou seja, aumentando a taxa  $R = [O_2]/[C_2H_2]$ , caso das amostras 4, 5 e 6 depositadas com  $R > 0.9$ , observa-se a formação de cristais bem facetados de estruturas octaédricas e cubo-octaédricas em toda região do filme, com uma redução drástica da presença de outras fases de carbono.

Com a variação da taxa  $R$  para valores maiores que 0.90 até 1.05 obteve-se um aumento gradual na qualidade dos filmes. Com  $R=1.05$  no entanto, em que temos uma quantidade suficientemente grande de espécies de hidrogênio e de oxigênio no processo, apesar da melhor qualidade cristalina, a densidade dos cristais no filme depositado foi bastante reduzida.

Sintetizando os resultados obtidos através das análises feitas por microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia Raman da superfície dos filmes depositados para este trabalho, pode-se concluir que foram observadas de modo geral, mudanças morfológicas em todas as amostras, sejam com as

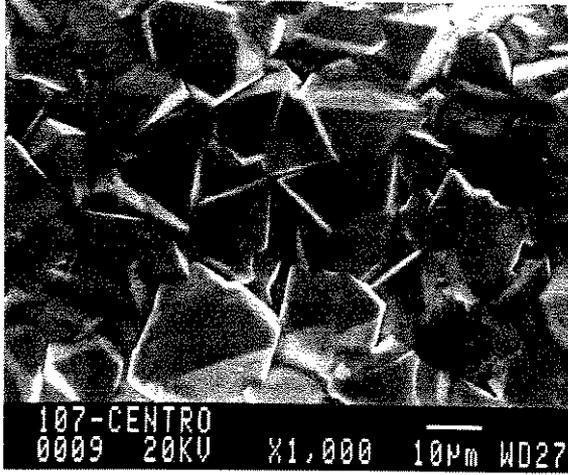
variações de R como numa mesma amostra, para as regiões do centro, anular e borda. Com o aumento de R as estruturas dos filmes formados foram alterando desde carbono amorfo e grafite até a formação de cristais bem facetados. Observou-se dessa forma que a variação da taxa R de mistura dos gases influencia diretamente a morfologia do filme e que a concentração elevada de espécies carbônicas facilita a formação de carbono sólido e grafite.

#### 4.1.2 - Influência da Temperatura do Substrato

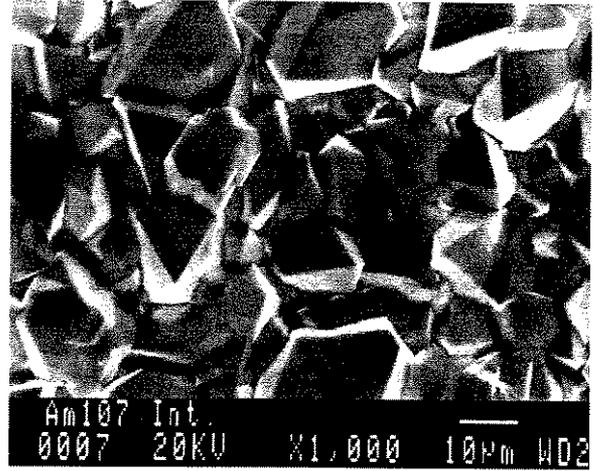
Para analisarmos a influência da temperatura do substrato na estrutura e morfologia dos cristais e do filme depositado, inicialmente obtivemos as amostras, mantendo constante a taxa de mistura dos gases em  $R=1.0$  e variando somente a temperatura do substrato, conforme as condições de crescimento resumidas na tabela 4.3. De modo geral, os filmes obtidos apresentaram boa uniformidade e cristais bem facetados.

**Tabela 4.3: - Condições Experimentais das Amostras Depositadas**

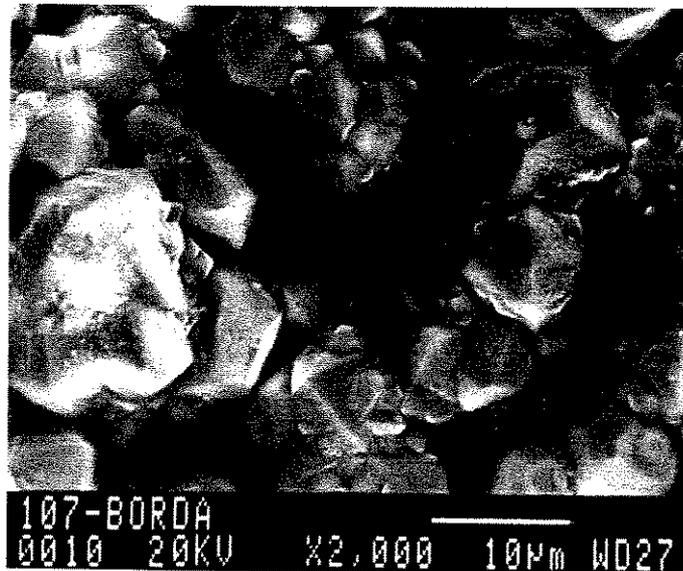
Experimento [número]	Temperatura Substrato [°C]	Taxa R mistura de gases	Tempo de-posição [min]	Distância Bico/substrato [mm]	Fluxo total [cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> ]
amostra 7	650	1.00	120	5	1950
amostra 8	750	1.00	120	5	1950
amostra 9	850	1.00	120	5	1950
amostra 5	900	1.00	120	5	1950
amostra 10	950	1.00	120	5	1950
amostra 11	1050	1.00	120	5	1950



(a)



(b)



(c)

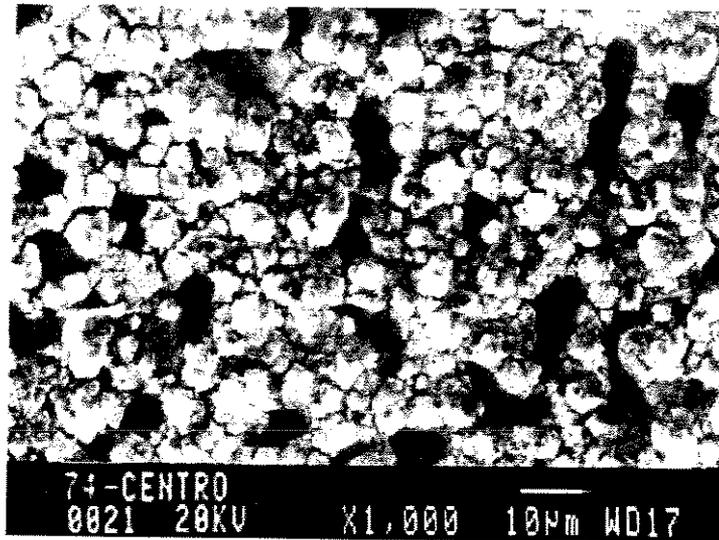
**Figura 4.14: - Imagens SEM da superfície de uma amostra depositada com Temperatura de 650 °C (R = 1.00), mostrando as regiões do filme: (a) centro; (b) intermediária; e (c) borda.**

Na figura 4.14 mostramos as imagens SEM da superfície da amostra 7 depositada com a temperatura de 650°C. Observa-se dessas imagens que com a taxa  $R = 1.0$ , mesmo que a temperatura do substrato seja baixa como desta amostra de 650°C são formados cristais bem facetados.

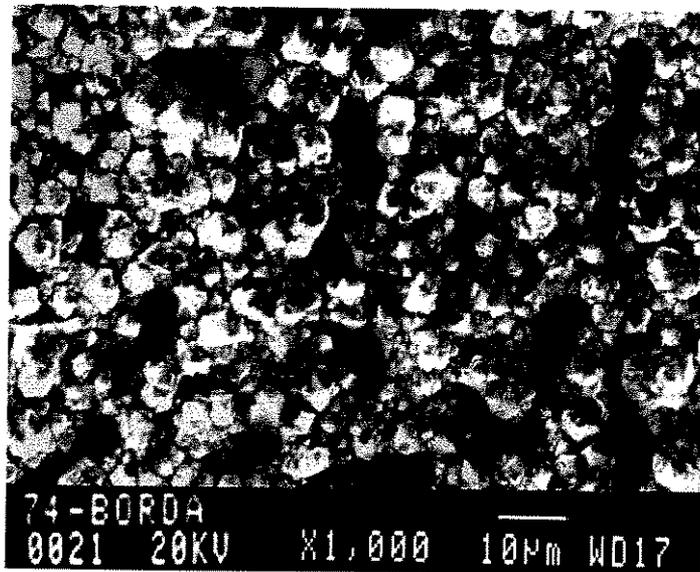
Na região central da área depositada (figura 4.14a) as imagens mostram uma mistura de estruturas octagonais e cubo-octagonais de facetamento  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$  além dos germinados oriundos da nucleação secundária de tamanhos que variam entre 10 a 20  $\mu\text{m}$ . Na região intermediária houve a formação do filme com a superfície relativamente homogênea constituída por uma alta densidade de cristais com estruturas octagonais (figura 4.14b). Na borda da deposição (figura 4.14c) observa-se aglomerados de cristais, evoluídas em consequência de nucleações secundárias laterais e sobredepositadas individualmente, apresentando estruturas octaédricas. A superfície do filme depositado nesta região apresenta uma alta rugosidade devido a heterogeneidade dos aglomerados formados.

Aumentando a temperatura do substrato para 750°C (amostra 8, figura 4.15), Observa-se que nestas condições o filme apresentou uma uniformidade na estrutura dos cristais formados do centro a região de borda, com a predominância dos cristais de estruturas octaédricas. O tamanho dos cristais foi menor na região de borda do que no centro da deposição. Entretanto, o filme mostra em termos de aparência uma sensível degradação em relação a amostra anterior, notando inclusive de que o seu crescimento foi precedido da deposição inicial de uma camada de carbono sólido ou de grafite.

Para o filme depositado com a temperatura de 850°C (amostra 9), as imagens SEM da sua superfície (figura 4.16) mostram a formação de cristais bem facetados predominados por estruturas octaedrais na região central e na intermediária (figuras 4.16a e 4.16b), similares às observadas na amostra 8, porém, de melhor aparência cristalina.

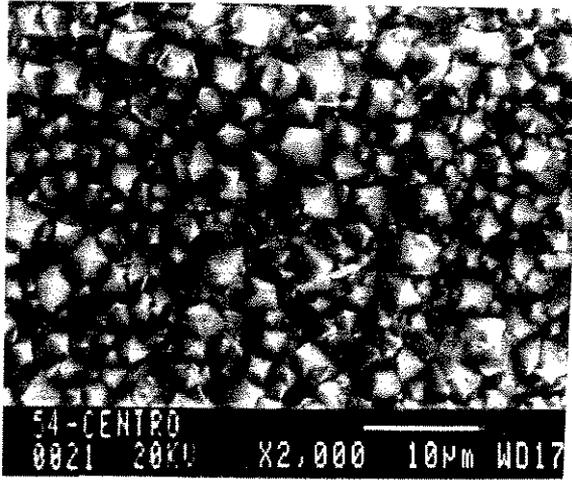


(a)

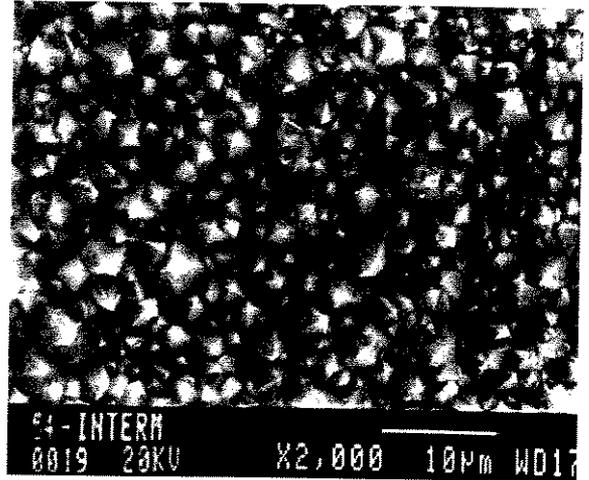


(b)

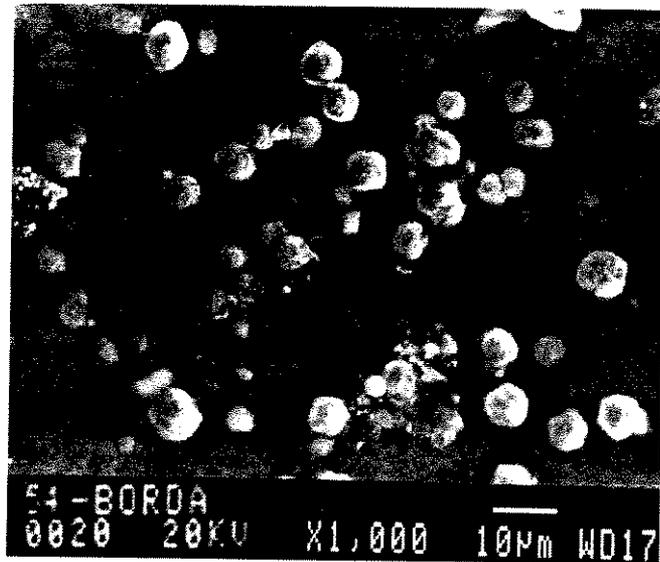
**Figura 4.15: - Imagens SEM da superfície de uma amostra depositada com Temperatura de 750 °C (R = 1.00), mostrando as regiões do filme: (a) centro; (b) borda.**



(a)

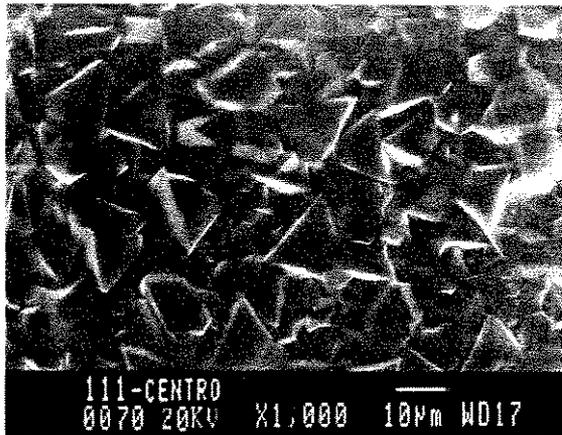


(b)

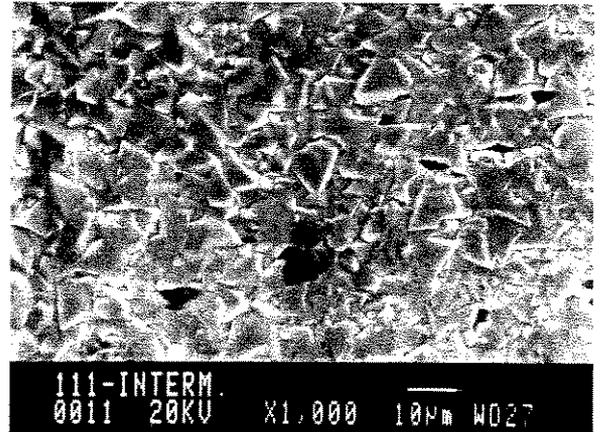


(c)

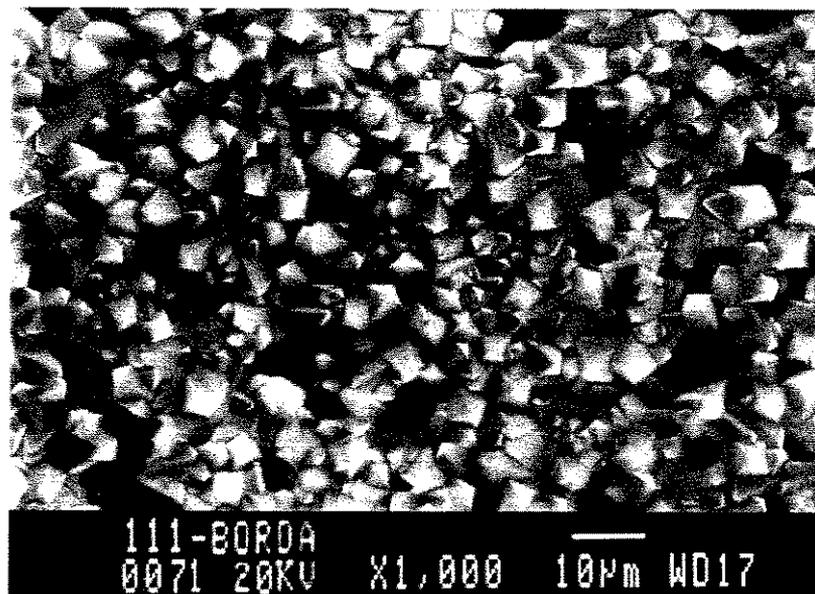
Figura 4.16: - Imagens SEM da superfície de uma amostra depositada com Temperatura de 850 °C ( $R = 1.00$ ), mostrando as regiões do filme: (a) centro; (b) intermediária; e (c) borda.



(a)

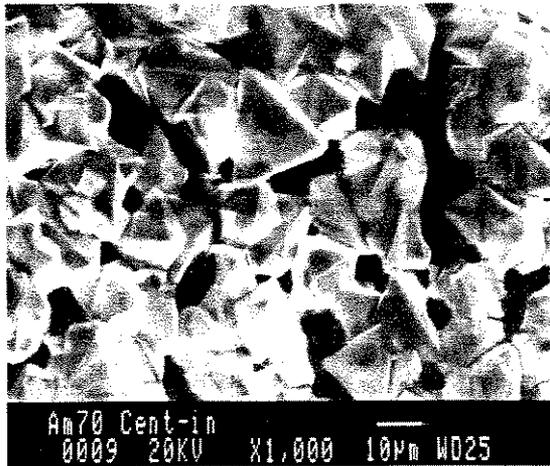


(b)

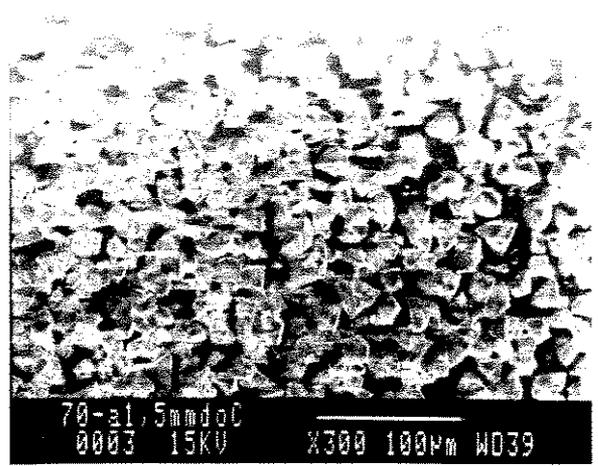


(c)

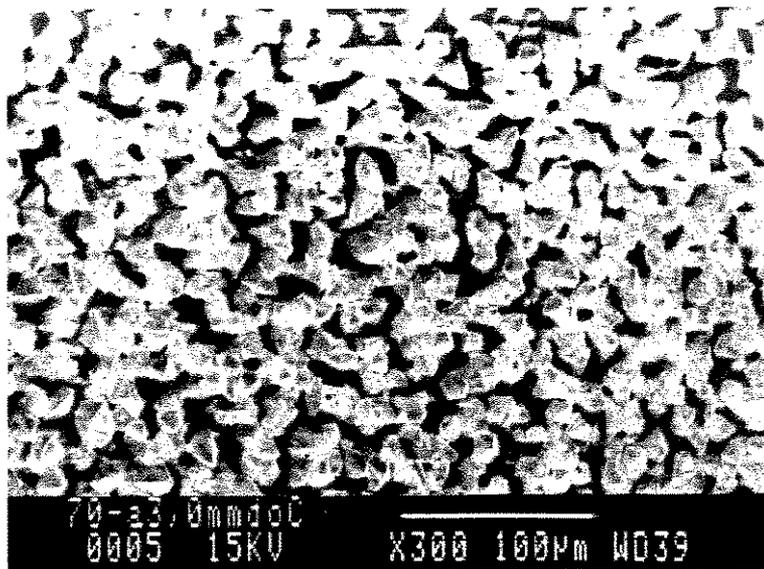
Figura 4.17: - Imagens SEM da superfície de uma amostra depositada com Temperatura de 950 °C ( $R = 1.00$ ), mostrando as regiões do filme: (a) centro; (b) intermediária; e (c) borda.



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.18: - Imagens SEM da superfície de uma amostra depositada com Temperatura de 1050 °C (R = 1.00), mostrando as regiões do filme: (a) centro; (b) intermediária; e (c) borda.**

Os cristais formados nestas regiões da amostra apresentaram-se mais homogêneos e uniformes em comparação aos filmes obtidos a temperaturas mais baixas. A característica morfológica da região de borda foi no entanto completamente diferente das regiões do centro e da intermediária, com deposição de uma camada grafitica e sobre ela a formação de DLCs distribuídas sobre a superfície do filme.

Com a condição de crescimento de 900°C (amostra 5), as imagens SEM da superfície do filme obtido nesta condição apresentadas na figura 4.9, mostram a formação de cristais bem facetados, predominados por estruturas octaédricas em toda a sua extensão, com uma mistura perceptível de estruturas cubo-octaédricas dispersas nas regiões do centro e na intermediária. Na região de borda foi observada uma deposição bastante esparsa com a formação dos cristais de mesma estrutura octaédrica. A observação das estruturas do tipo cubo-octaédrica nesta amostra, as quais não eram presenciadas anteriormente, indicam alterações das estruturas cristalinas a partir desta temperatura, diferenciando a morfologia deste filme dos demais depositados com temperaturas menores que 900°C.

Estas mudanças estruturais com o aumento da temperatura de deposição são mais evidentes nas amostras 10 e 11 obtidas respectivamente à temperatura de 950°C e 1050°C. As imagens SEM destas amostras (figura 4.17 e 4.18) mostram superfícies constituídas por uma mistura de cristais com formas octaédricas e cubo-octaédricas, predominando a primeira nas regiões intermediária e na borda, e a segunda na região do centro. Apesar de observar uma certa esparcidade dos cristais formados na deposição efetuada a 1050°C, os filmes depositados nestas temperaturas apresentaram-se no geral mais homogêneos e uniformes.

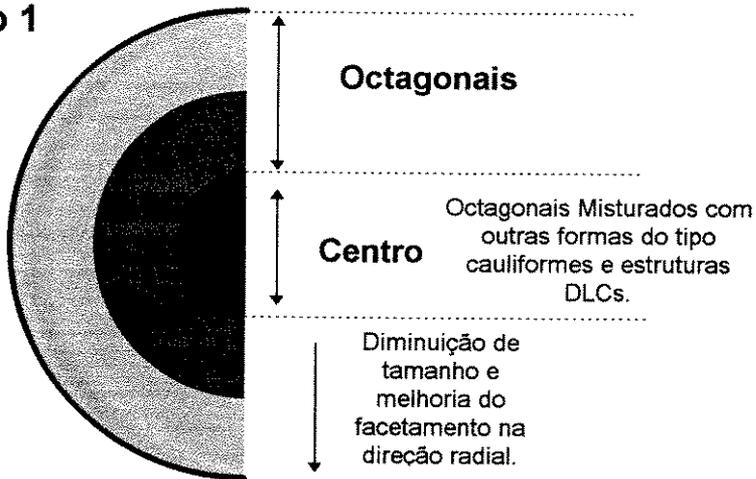
Os resultados destas seis (6) amostras analisadas se encontram resumidos na figura 4.19. Percebe-se claramente desta figura os efeitos da variação da temperatura de deposição na estrutura e na morfologia dos cristais e do filme depositado. As alterações morfológicas observadas podem ser separadas em três

(3) faixas de temperaturas: a) - entre 650 a 850°C, b) - 900 a 950°C e c) - de 950 a 1050°C. Uma das alterações mais acentuadas que se nota desta figura e dos resultados observados é a predominância dos cristais de estruturas octagonais a temperaturas baixas (<900°C) e o surgimento de cubo-octagonais com a elevação da temperatura (>900°C).

As mudanças morfológicas observadas podem ser atribuídas aos efeitos combinados da temperatura e das espécies presentes no ambiente de crescimento do diamante. Uma das características deste método de combustão é que tanto a temperatura quanto as espécies apresentam perfis de distribuição radial ao longo do substrato decrescendo do centro da chama para as extremidades. Além disso, a geração e as quantidades de espécies necessárias ao crescimento dependem da temperatura de deposição empregada e tanto estas espécies quanto a temperatura variam rapidamente devido a alta velocidade das reações de combustão.

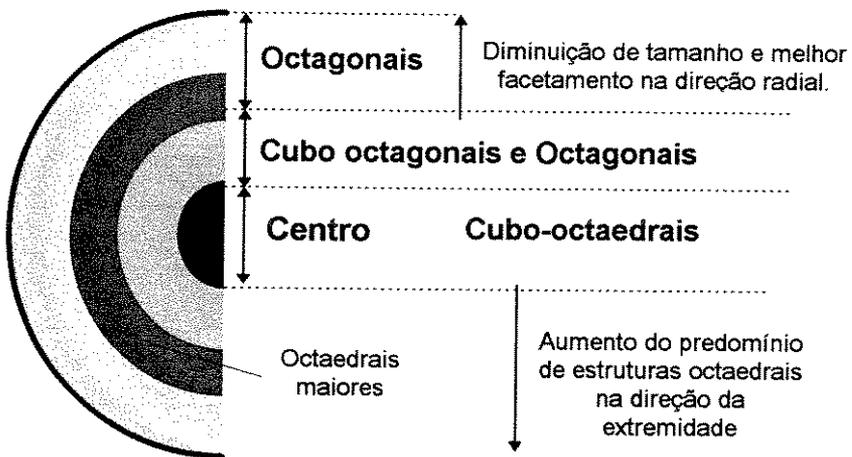
Resultados similares aos obtidos neste trabalho têm sido observados por diversos pesquisadores, entre estes por Hansen et al [6] que mencionam além da não uniformidade dos filmes, a dependência da morfologia com a temperatura do substrato nos crescimentos estudados na faixa de  $R = 0.9$  a  $1.08$  e observação de cristais bem facetados na faixa de temperatura de  $650 - 850^\circ\text{C}$  com  $R = 0.90$  e de  $700 - 1150^\circ\text{C}$  com  $R = 1.05$ ; por K. Bang et al [7] que relatam a observação nos filmes depositados com a taxa de mistura dos gases  $R = 0.98$  à temperatura entre  $740$  a  $780^\circ\text{C}$ , utilizando um bico de  $1.067$  mm de diâmetro, depósitos de formas esféricas e cauliformes na região central e o predomínio de cristais do tipo octagonais nas demais regiões da amostra e a observação de estruturas do tipo octagonais e cubo-octagonais nos filmes obtidos com a temperatura entre  $670$  a  $1060^\circ\text{C}$  com um outro bico de  $0.938$  mm de diâmetro; e Ravi e Joshi [8] que mencionam a formação de cristais do tipo octagonais com orientação  $\langle 111 \rangle$  nos filmes sintetizados a temperaturas abaixo de  $1000^\circ\text{C}$  e cristais do tipo cubo-octagonais de orientação  $\langle 100 \rangle$  acima desse valor de temperatura.

Tipo 1



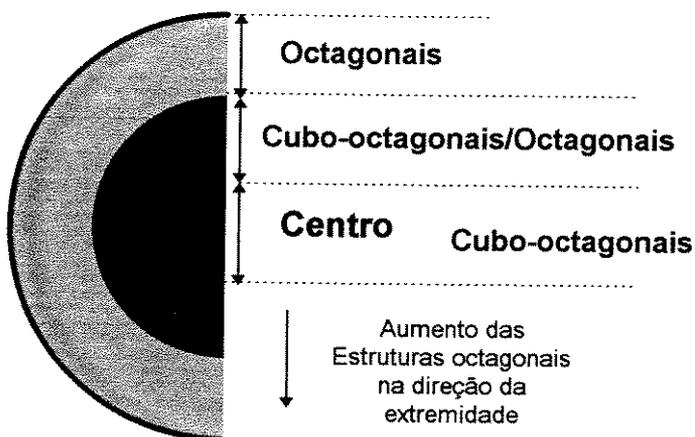
(a): Faixa de temperatura 650 - 850°C

Tipo 2



(b): Temperatura de 900°C

Tipo 3



(c): Faixa de Temperatura entre 950 - 1050°C

**Figura 4.19: - Ilustração esquemática da distribuição morfológica sobre o substrato para diferentes faixas de temperaturas**

Conforme aventadas por estes autores, uma das causas plausíveis para estas alterações morfológicas é o resultado da combinação dos efeitos da temperatura e da variação das espécies no ambiente de crescimento. Com a variação da temperatura variam também as espécies necessárias ao crescimento do filme como pode ser compreendida pelas reações de combustão apresentadas no capítulo 2, especialmente as espécies de hidrogênio e as oxidantes que podem variar significativamente. Como sabemos, as terminações de H da superfície de crescimento reduz com o aumento da temperatura para valores acima 900 e/ou 1000°C devido a desorsão térmica do hidrogênio e a deposição ou não do filme de diamante, determinada pelo balanço dinâmico desta adsorção - desorsão térmica, adicionada a abstração de hidrogênio atômico. Quanto as espécies oxidantes, estas são mais efetivas a altas temperaturas do que a baixas temperaturas. As espécies variantes de oxigênio como o radical OH e o CO que em altas temperaturas atuam tanto na gaseificação de quaisquer fases de carbono não diamante e no ataque à superfície do diamante em deposição, proporcionam o crescimento lateral do cristal durante a síntese, enquanto que a menor eficiência nestas funções em temperaturas baixas favorece a formação de estruturas octagonais de orientações  $\langle 111 \rangle$ . Este tipo de estrutura foi observado na região de borda de todas as amostras analisadas, onde tanto a temperatura quanto as espécies necessárias ao crescimento são consideradas menores que nas demais regiões da deposição.

Resumindo os resultados das amostras analisadas, observamos que, de modo geral, a temperatura do substrato influi na homogeneidade, na estrutura e na morfologia dos cristais formados e do filme depositado. De acordo com as mudanças morfológicas observadas podemos subdividir as amostras analisadas em três (3) faixas de temperaturas: a faixa que corresponde as temperaturas de 650 - 850°C onde as estruturas predominantes foram do tipo octagonais; a faixa de temperatura de 950°C a 1050°C onde o predomínio foi das estruturas cubo-

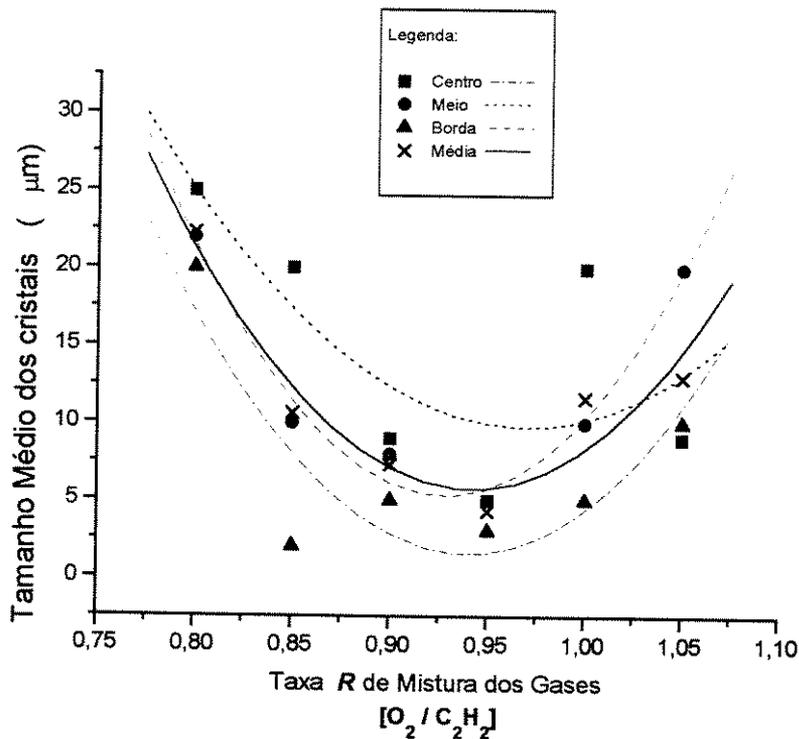
octagonais; e temperatura de 900°C onde foi verificada a ocorrência de transição das estruturas, notada pela presença no filme de um mixto de estruturas octagonais e cubo-octagonais.

#### **4.2 - Taxa de Deposição e Tamanho dos Cristais**

O tamanho dos cristais e a taxa de deposição complementam as análises realizadas anteriormente. Fornecem informações adicionais para melhor compreensão dos efeitos dos parâmetros do processo no crescimento dos filmes e quanto ao aspecto das amostras analisadas.

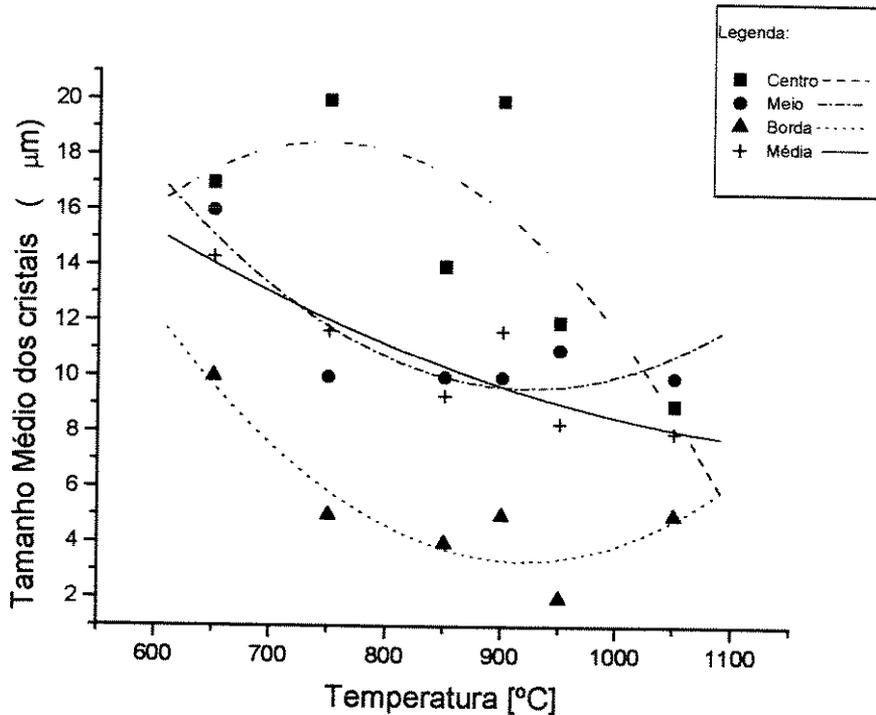
Nas figuras 4.20 e 4.21 são mostradas as variações de tamanho médio dos cristais, respectivamente, em função da taxa de mistura dos gases R e em função da temperatura de deposição dos filmes. Os dados utilizados foram obtidos a partir das micrografias SEM das amostras e se referem a média do tamanho linear de um dos lados dos cristais.

Nota-se destas figuras que o tamanho médio dos grãos dos filmes depositados diminuem do centro para a borda de deposição em quase todas as amostras. Exceto na amostra 6 em que o filme foi obtido com a taxa de mistura dos gases  $R = 1.05$  e temperatura de 900°C, foi observado o tamanho médio dos cristais depositados na região intermediária maior do que das demais regiões de deposição. A densidade de cristais formados nesse filme foi de um modo geral muito baixa, o que pode ser atribuído à baixa concentração de hidrocarbonetos e aos efeitos da alta percentagem de oxigênio no processo. Adicionalmente a estes fatores, a temperatura elevada de 900°C pode ter contribuído de forma decisiva no estabelecimento de condições favoráveis à formação de cristais de tamanhos maiores na região intermediária da deposição.



**Figura 4.20: - Relação do tamanho médio dos cristais com a taxa R de mistura dos gases, dos filmes depositados com a temperatura constante de 900°C**

Conforme se observa no gráfico da figura 4.20, o tamanho médio dos cristais formados nos filmes depositados com a temperatura constante de 900°C variam com a concentração dos gases R, apresentando cristais menores para a faixa de R igual a 0.9 - 0.95 e maiores nas duas extremidades de R. Na região do centro da deposição, tanto na faixa de R = 0.8 e 0.85 assim como com R = 1.0 apresentaram cristais de tamanhos em torno de 20 µm e na faixa de R = 0.90 a 0.95 cristais de 5 µm de dimensão. Nas regiões anular e de borda também se observa a mesma característica cristalina da região do centro, destacando que a borda apresenta a formação de cristais menores. A curva média destes dados indica como ponto mínimo a taxa R = 0.95, que corresponde a taxa em que temos o menor tamanho médio dos cristais entre todas as amostras.



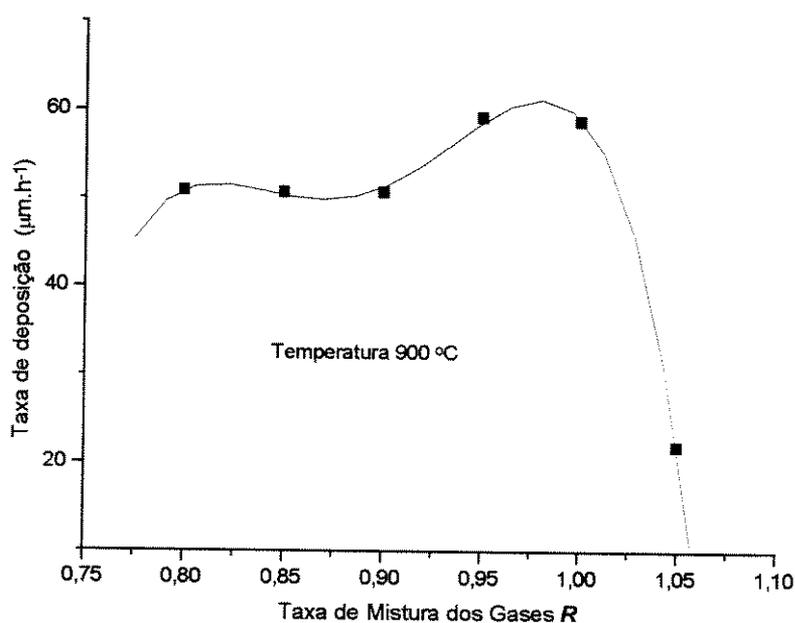
**Figura 4.21: - Relação do tamanho médio dos cristais com a temperatura de deposição, dos filmes depositados com a taxa de mistura dos gases  $R = 1.00$**

Nos gráficos da figura 4.21 são mostradas as variações do tamanho médio dos cristais em função da sua temperatura de deposição. Nota-se que de modo geral o tamanho do cristal formado diminui com o aumento da temperatura. A característica dos cristais depositados na região do centro foi pouco diferente da mencionada acima, apresentando cristais de tamanho em torno de 20  $\mu\text{m}$  a temperatura de 750 e 900°C, de 9  $\mu\text{m}$  a 1050°C, de 17  $\mu\text{m}$  a 650°C e 12 a 15  $\mu\text{m}$  nas demais temperaturas. As outras regiões apresentaram cristais maiores no extremo inferior da temperatura empregada sendo para a região intermediária, de 15  $\mu\text{m}$  com a temperatura de 650°C diminuindo para 10  $\mu\text{m}$  em 1050°C e na borda, de 10  $\mu\text{m}$  em 650°C, 5  $\mu\text{m}$  em 1050°C e de 2  $\mu\text{m}$  nos filmes depositados a

temperatura de 950°C. A curva média destes dados mostram o tamanho médio dos cristais formados de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$  e de 8  $\mu\text{m}$ , respectivamente, à temperatura de deposição de 650°C e de 1050°C.

Quanto a taxa de deposição das amostras analisadas, esta foi determinada a partir das medidas de espessura dos filmes depositados com o auxílio de um micrômetro, fazendo a razão dessa espessura pelo tempo utilizado para o crescimento dos mesmos, que foi de 2 horas.

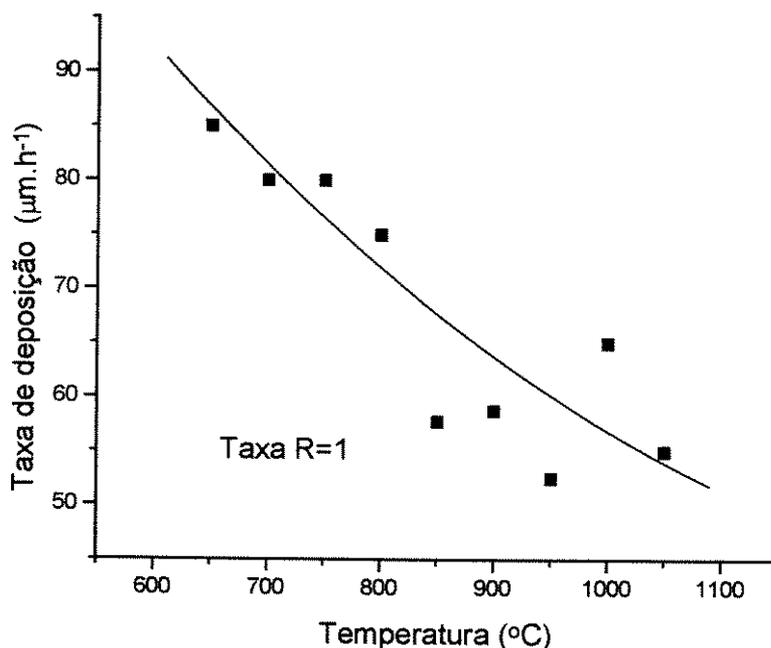
Na figura 4.22 mostramos a dependência da taxa de deposição com a razão das concentrações de oxigênio e de acetileno (R) na mistura empregados para o crescimento dos filmes utilizados para os estudos deste trabalho.



**Figura 4.22: - Relacionamento da taxa de deposição com a taxa de mistura dos gases R dos filmes obtidos à temperatura constante de 900°C**

Observa-se desta figura que a taxa de deposição é praticamente constante em torno de  $50 \mu\text{m.h}^{-1}$  até a taxa de  $R = 0.9$ , aumentando ligeiramente a partir desta taxa para  $60 \mu\text{m.h}^{-1}$  e após, uma redução acentuada para taxas maiores do que 1.0. Estas taxas observadas são similares aos resultados relatados em diversos trabalhos encontrados na literatura [9] relacionados a deposições de filmes de diamante pelo método de chama de combustão oxiacetileno.

A redução da taxa de deposição para valores altos de  $R$  está diretamente relacionada com a diminuição no processo, das espécies necessárias ao crescimento dos filmes. Apesar da redução na taxa de crescimento observa-se a melhora na qualidade do filme devido ao aumento da atividade dos radicais oxigenados no ataque das fases grafiticas e outras fases de carbono presentes, levando à formação de diamantes de melhor qualidade.



**Figura 4.23:** - Relacionamento da taxa de crescimento com a temperatura do substrato dos filmes depositados com  $R = 1.0$

Na figura 4.23 mostramos a dependência da taxa de crescimento com a temperatura de deposição utilizada para a obtenção das amostras. Observa-se que a taxa de deposição decresce rapidamente de forma quase linear com o aumento da temperatura, sendo da ordem de  $85\mu\text{m.h}^{-1}$  a  $650^\circ\text{C}$  e  $50\mu\text{m.h}^{-1}$  a  $1050^\circ\text{C}$ . Esta redução da taxa de crescimento pode ser atribuído aos efeitos dos radicais de hidrogênio e de oxigênio que são mais atuantes em altas temperaturas na remoção de fases grafítica e de carbono não-diamante e aos efeitos da temperatura do substrato no tamanho dos grãos cristalinos. Com relação a este último, conforme visto anteriormente no item 4.1, o aumento da temperatura de deposição tem resultado na formação de cristais de tamanhos menores. De acordo com Kim et al [10], os cristais de estruturas do tipo cubo-octaédricas de face  $\langle 100 \rangle$  presentes nos filmes obtidos a temperaturas mais elevadas apresentam de modo geral tamanho menor do que as do tipo octaédricas de face  $\langle 111 \rangle$  predominantes nas deposições realizadas a temperaturas mais baixas.

### 4.3 - Qualidade Raman das Amostras

A qualidade dos filmes depositados pode ser avaliada pela relação  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$ , ou seja, pela comparação da intensidade do pico de diamante com a da fase grafítica e/ou das outras fases de carbono observadas no espectro obtido das medidas Raman. Como a técnica de espectroscopia Raman é aproximadamente 50 vezes mais sensível para as ligações  $\text{sp}^2$  do que para as ligações  $\text{sp}^3$  [11], as medidas Raman permitem a identificação do diamante, por menor que seja a quantidade presente nos filmes. Quanto menor for a intensidade das fases  $\text{sp}^2$  em relação ao pico das ligações  $\text{sp}^3$ , melhor será qualidade do diamante formado.

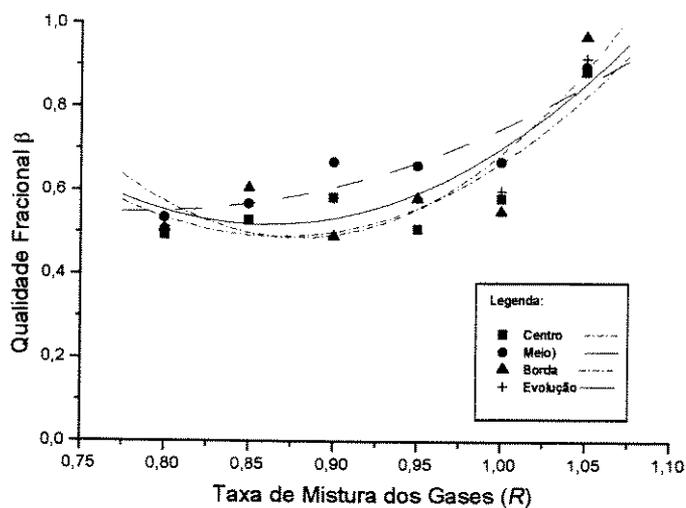
Entretanto, a avaliação dos filmes em termos da relação  $Q = sp^3/sp^2$  não tem sido uma forma apropriada para muitos filmes, pois se  $sp^2$  for maior do que  $sp^3$  temos  $Q$  menor do que 1, mas se  $sp^2$  for grande temos que  $Q$  tende a zero e ainda se  $sp^2$  for pequeno ou de baixa intensidade, temos uma variação bastante grande na determinação do fator  $Q$ . Assim, a fim de avaliarmos a qualidade do filme de forma mais adequada e consistente, utilizamos neste trabalho a qualidade fracional definida pela relação:

$$\beta = Q/(Q+1)$$

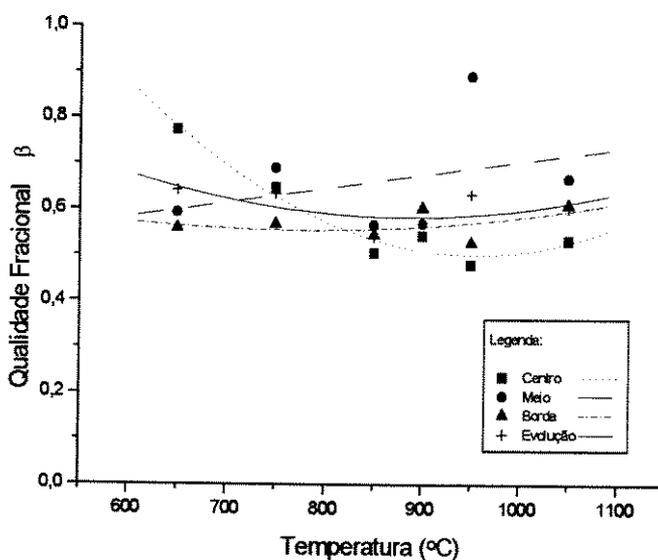
Definindo-se desta maneira, quando  $\beta$  tende a 1, temos que o filme é composto praticamente de diamante e se  $\beta$  tende a zero, temos que o filme em sua maior parte é composta de grafite e/ou outras fases de carbono. A qualidade fracional  $\beta$  mede, portanto, a proporção de diamante presente no filme formado.

A qualidade fracional  $\beta$  das amostras utilizadas para os estudos deste trabalho podem ser verificados na figura 4.24. Todos os filmes utilizados apresentaram valores de  $\beta$  maiores do que 0.5, tanto com relação ao aumento da taxa R (figura 4.24a) quanto com o aumento da temperatura (figura 4.24b), o que podem ser considerados de qualidades muito boas para os filmes depositados em combustão de gases oxi-acetileno. Os resultados mostram uma tendência de melhora de qualidade a medida em que R aumenta. Excepcionalmente com a taxa  $R = 1.05$  foi obtido filme com  $\beta = 0.9$ , destacando a região de borda da deposição com  $\beta = 0.97$  mostrando que os cristais formados neste filme foram de diamantes de alta qualidade.

Quanto a variação da qualidade  $\beta$  com a temperatura do substrato (figura 4.24b), os resultados mostraram um comportamento idêntico ao observado para a taxa R, ou seja, uma tendência a melhora de qualidade com o aumento da temperatura de deposição, nas regiões intermediária e na borda.



(a)



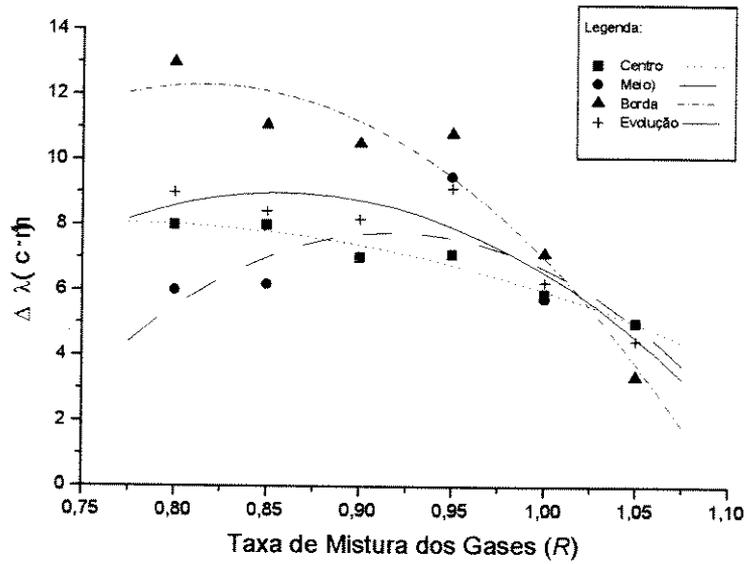
(b)

**Figura 4.24: - Qualidade fracional  $\beta$  das amostras: (a)- em função da taxa de concentração dos gases  $R$  dos filmes obtidos a temperatura constante de  $900^{\circ}\text{C}$  e (b)- em função da temperatura de deposição dos filmes obtidos com a taxa  $R = 1,0$  constante**

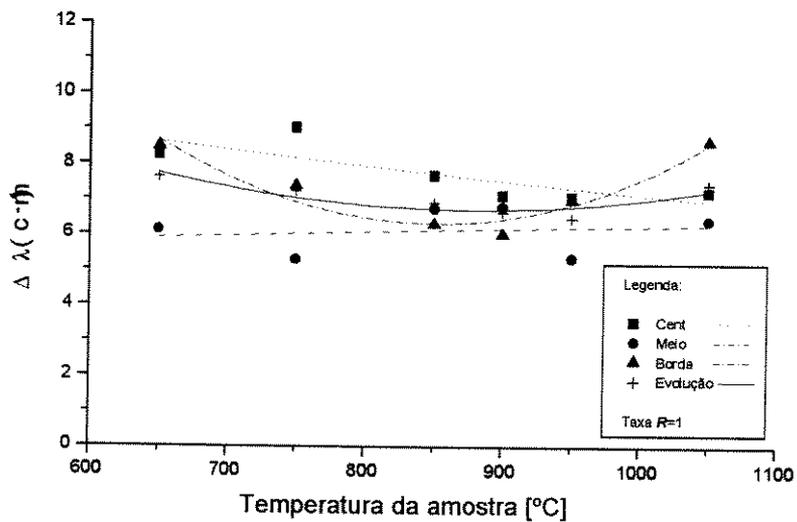
Um comportamento oposto foi verificado na região do centro, demonstrando uma melhora da qualidade do filme com a redução da temperatura. De uma maneira geral, a qualidade observada dos filmes foram na faixa de  $\beta$  entre 0.5 a 0.8, exceto a região intermediária do filme obtido a temperatura de 950°C que foi observada  $\beta$  de 0.9.

Além da qualidade fracional  $\beta$  verificamos a qualidade dos filmes depositados em termos da largura do pico característico do diamante no espectro Raman obtido,  $\Delta\lambda$  (FWHM - *full wave half maximum*). Este parâmetro reflete o estado em que se encontra o filme sendo portanto influenciado pelas modificações estruturais, da presença ou não de impurezas e defeitos cristalinos. Dessa forma, quanto menor for o valor de  $\Delta\lambda$ , melhor é a qualidade cristalina do filme formado. De modo geral, os filmes que apresentam FWHM menores que 10  $\text{cm}^{-1}$  são considerados de boa qualidade [12].

A largura  $\Delta\lambda$  observada para as amostras analisadas estão apresentadas nos gráficos da figura 4.25, com relação a taxa de mistura dos gases R (figura 4.25a) e com relação a temperatura de deposição. Conforme mostra a figura 4.25a, em termos de FWHM, as amostras apresentam uma melhora de qualidade com o aumento da taxa R. Em termos gerais observou-se uma alternância na qualidade dos filmes de diferentes regiões conforme as condições experimentais. Para  $R < 0.85$ , a região de deposição do filme de qualidade melhor foi verificada na região intermediária, seguida do centro e da borda, estando o valor de  $\Delta\lambda$  compreendido na faixa de 6 - 13  $\text{cm}^{-1}$ . Na faixa de R entre 0.9 e 1.00, a qualidade melhor foi verificada na região do centro, seguida da intermediária e da borda, com  $\Delta\lambda$  na faixa de 6 - 11  $\text{cm}^{-1}$ . O melhor valor de  $\Delta\lambda$  foi observado para o filme obtido com  $R = 1.05$ , sendo na borda de 3.36  $\text{cm}^{-1}$ , na intermediária de 4.99  $\text{cm}^{-1}$  e no centro de 5.01  $\text{cm}^{-1}$ .



(a)



(b)

**Figura 4.25: - FWHM das amostras analisadas em função da taxa  $R$  (a) e da temperatura de deposição (b), respectivamente dos filmes obtidos à temperatura constante de  $900^{\circ}\text{C}$  e à taxa constante  $R = 1.0$**

Em relação à variação da temperatura de deposição, os filmes obtidos apresentaram  $\Delta\lambda$  entre 5 a 9  $\text{cm}^{-1}$ , como mostrado na figura 4.25b. O filme depositado na região intermediária foi em termos gerais o que apresentou melhores valores de  $\Delta\lambda$  estando compreendido na faixa de 5 a 6.8  $\text{cm}^{-1}$ . No centro da deposição foi observado  $\Delta\lambda$  na faixa de 7 a 9  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto na borda foi de 6 a 9  $\text{cm}^{-1}$ .

Estes resultados observados se encontram dentro da qualidade esperada para os filmes depositados por este método de combustão de gases oxigênio e de acetileno, visto a sua característica, de processo altamente energético com alta saturação de espécies de carbono, por isso sujeito a deposição de diferentes fase de carbono e inclusão de defeitos cristalinos, com relativa facilidade nos filmes formados.

Resumindo os resultados observados, em geral todos os filmes analisados apresentaram uma melhora de qualidade com o aumento da taxa R ou com o aumento da temperatura de deposição. Os valores de  $\Delta\lambda$  médio destas amostras situam entre 7 e 8  $\text{cm}^{-1}$ , o que mostram que podem ser sintetizados filmes de diamante de qualidade consideravelmente boa pelo método de combustão oxi-acetileno.

### **Referências Bibliográficas**

- [ 1]. S. Matsumoto and Y. Matsui; Electron Microscopic Observation of Diamond Particles Grown From the Vapour Phase; J. Mater. Sci. 58, 1785-1793 (1983).
- [ 2]. K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, and T. Horiuchi; Synthesis of Diamond by Use of Microwave Plasma Chemical - Vapor Deposition: Morphology and Growth of Diamond Films; Phys. Rev. B38(6), 4067-4084 (1988)
- [ 3]. K. V. Ravi, C. A. Koch, H. S. Hu, and A. Joshi; The Nucleation and Morphology of Diamond Crystals and Films Synthesized by the Combustion Flame Technique; J. Mater. Res. 5(11), 2356-2366. (1990).

- [ 4]. M. A. Cappelli and P. H. Paul; An Investigation of Diamond Film Deposition in a Premixed Oxyacetylene Flame; *J. Appl. Phys.* 67(5), 2596-2602 (1990).
- [ 5]. Y. Hirose, S. Amanuma, and K. Komaki; The Synthesis of High-Quality Diamond in Combustion Flames; *J. Appl. Phys.* 68(12), 6401-6405 (1990).
- [ 6]. L. M. Hanssen, K. A. Snail, W. A. Carrington, J. E. Butler, S. Kellogg, and D. B. Oakes; Diamond and Non-Diamond Carbon Synthesis in an Oxygen-Acetylene Flame; *Thin solid films* 196, 271-281 (1991).
- [ 7]. K. Bang, A. J. Ghajar, and R. Komanduri; The Effect of Substrate Surface Temperature on the Morphology and Quality of Diamond Films Produced by the Oxyacetylene Combustion Method; *Thin Solid Films* 238, 173-192 (1994).
- [ 8]. K. V. Ravi and A. Joshi; Evidence for Ledge Growth and Lateral Epitaxy of Diamond Single Crystals Synthesized by the Combustion Flame Technique; *Appl Phys Lett.* 58(3), 246-248 (1991).
- [ 9]. V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat, N. F. Leite, B. N. Nobrega e V. Baranauskas; Crescimento de Filmes de Diamantes Utilizando Tocha de Oxigênio-Acetileno; *Rev. Bras. Aplic. Vac.* 11(1/2), 71-74 (1992).
- [10]. J. S. Kim, M. H. Kim, S. S. Park, and J. Y. Lee; The Morphology Changes in Diamond Synthesized by Hot-Filament Chemical Vapor Deposition; *J. Appl. Phys* 67(7), 3354-3357 (1990).
- [11]. D. S. Knight and W. B. White; Characterization of Diamond Films by Raman Spectroscopy; *J. Mater. Res.* 4, 385-393 (1989).
- [12]. D. B. Oakes, J. E. Butler, K. A. Snail, W. A. Carrington, and L. M. Hassen; Diamond Synthesis in Oxygen-Acetylene Flames: Inhomogeneities and the Effects of Hydrogen Addition; *J. Appl. Phys.* 69(4), 2602-2610 (1991).

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo o estudo das influências da temperatura de deposição ( $T_s$ ) e da taxa de concentração dos gases de oxigênio e de acetileno ( $R$ ) na estrutura e na morfologia dos filmes de diamante depositados pelo método de combustão oxiacetileno. Para isso, depositamos diversas amostras de filmes sobre substratos de Si nas condições de taxa  $R = 1.0$  variando a temperatura de 650 a 1050°C e a temperatura constante de 900°C variando a taxa  $R$  de 0.8 a 1.05, e estas amostras, caracterizadas quanto a constituição do filme e características de suas superfícies por meio de medidas Raman e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Os resultados destes estudos mostraram alterações sensíveis quanto a uniformidade, a estrutura e a homogeneidade dos cristais formados, bem como no tipo e quantidade das diversas espécies de carbono sólido depositado, indicando que no método de chamas, a morfologia e a qualidade dos filmes obtidos são fortemente afetadas pela variação da taxa de concentração ou mistura de gases assim como da temperatura do substrato. Estas variações verificadas nas características dos filmes, são de certa forma compreensíveis, visto o relacionamento de  $R$  e  $T_s$  com as concentrações das espécies de crescimento e com os gradientes térmicos distribuídos ao longo da superfície do substrato, e pelo fato deste método de deposição se caracterizar por um processo altamente energético com mudanças rápidas na cinética de crescimento.

Como a taxa  $R$  expressa a razão de concentração de gases hidrocarboneto e de oxigênio na mistura, a sua variação acarreta conseqüentemente alteração da estrutura da chama. Se  $R < 1.0$  temos a chama rica em acetileno e se  $R > 1.0$  em oxigênio.

Os filmes crescidos com  $R < 0.85$ , portanto em chamas ricas em acetileno, apresentaram alta densidade de nucleação e alta taxa de crescimento, formando

em poucos minutos uma densa camada composta de carbonos sólido e grafite além de fuligem. As deposições efetuadas nesta faixa de R apresentaram em geral, maior facilidade na formação dessas fases, devido a saturação de espécies carbônicas no ambiente de crescimento.

Uma redução e/ou eliminação gradativa desses depósitos foi observada com o aumento da taxa R para valores maiores que 0.90, melhorando a qualidade dos filmes obtidos e formação de cristais com facetamentos bem definidos, independentemente da temperatura do substrato. Embora se verifique a melhora da qualidade cristalina, a deposição se torna mais esparsa não cobrindo totalmente a superfície do substrato e tendências a formação de cristais geminados, em consequência da diminuição das espécies de carbono e atuação das espécies de oxigênio. Em chamadas ricas em oxigênio ( $R > 1.0$ ), provavelmente o ataque das espécies de oxigênio remove o diamante em deposição, o que pode ser notado nos crescimentos realizados com  $R=1.05$  onde a sua taxa de nucleação foi bastante reduzida para o tempo de crescimento de 2 horas.

Quanto aos cristais depositados nos filmes, foram observados o predomínio de cristais com formas octaédricas. Para  $R < 0.9$ , a região central apresentou a deposição de várias espécies de carbonos sólido, enquanto que para  $R > 0.9$ , se verificou a formação de filmes constituídas por um misto de cristais com estruturas octaédricas e cubo-octaédricas.

Em relação a qualidade, o aumento de R melhorou a qualidade do filme depositado ( $\beta$ ) e dos cristais formados (FWHM). Observou-se  $\beta$  de aproximadamente 0.5 para  $R < 0.95$  sendo que o melhor resultado foi verificado nos filmes obtidos com as condições de  $R = 1.05$ , apresentando  $\beta \approx 0.9$ . O FWHM obtidos para a maioria das amostras foram de aproximadamente 7 - 10  $\text{cm}^{-1}$ , indicando uma qualidade cristalina razoavelmente boa dos filmes formados.

Quanto à influência de  $T_s$  podemos mencionar que nos filmes depositados com a taxa  $R = 1.0$  variando a temperatura do substrato entre 650 a 1050°C, mostraram boa qualidade com uma distribuição homogênea de cristais bem facetados predominando as estruturas octagonais.

Em termos gerais, quando a temperatura  $T_s < 800^\circ\text{C}$ , foi observada a ocorrência de nucleação secundária lateral, crescimento dos cristais sobredepositados, melhora do facetamento dos cristais formados do centro para as extremidades da deposição e diminuição do tamanho destes cristais no mesmo sentido. Nos crescimentos realizados com temperaturas dessa ordem, o filme depositado foi melhor na região anular e na borda, enquanto que no centro da deposição se verificou a formação de filmes constituídos pela mistura de estruturas octagonais com depósitos de carbonos sólido e grafite. Para temperaturas do substrato na faixa de  $850$  a  $900^\circ\text{C}$ , foi verificada a redução de deposição de outras fases de carbono e formação de estruturas octagonais, mas com uma deposição mais esparsa na região de borda dos filmes. As alterações mais sensíveis foram notadas à temperaturas maiores que  $900^\circ\text{C}$ , observando se maior esparcidade da deposição para todas as regiões das amostras com o aumento da temperatura e formação de filmes constituídos pela mistura de cristais com formas octagonais e cubo-octagonais, porém, mais homogêneos e bem facetados.

Apesar das modificações estruturais e morfológicas mencionadas acima, com relação às variações da temperatura de deposição, nenhuma alteração significativa foi notada na qualidade dos filmes depositados em termos de qualidade  $\beta$  e das medidas FWHM. A menos de uma ligeira melhora na qualidade  $\beta$  dos filmes obtidos a temperaturas baixas da ordem de  $650$  a  $750^\circ\text{C}$ , com  $\beta$  entre  $0.6$  a  $0.7$ , aparentemente, a qualidade  $\beta$  dos filmes se manteve constante num determinado valor, para toda a faixa de temperatura empregada para a deposição. O mesmo comportamento foi verificado para o FWHM obtido para estes filmes, apresentando apenas pequenas variações, mas FWHM aproximadamente iguais na faixa de  $7-10 \text{ cm}^{-1}$ .

Aparentemente, as maiores alterações foram observadas na região central da deposição, tanto com a variação de  $R$  quanto com a variação de  $T_s$ , que pode

ser explicado pelo fato desta região estar sujeito a maior incidência das espécies de crescimento e apresentar temperatura mais alta que as demais regiões.

Com os estudos deste trabalho mostramos dessa forma, que tanto a variação da taxa de concentração de gases na mistura assim como da temperatura do substrato afetam as características estruturais e morfológicas finais dos filmes obtidos pelo método de combustão.

As alterações verificadas podem ser atribuídas à combinação dos efeitos da variação da temperatura e das espécies químicas no ambiente de crescimento. Tanto a variação de R quanto a variação de  $T_s$  alteram a composição das espécies que alcançam a superfície do substrato. Quanto as variações de temperatura de deposição, estas alteram o balanço dinâmico entre a adsorção, desorção e abstração do hidrogênio atômico, portanto afetam as terminações de H da superfície de crescimento. E como o crescimento do diamante depende deste balanço dinâmico, as alterações deste parâmetro acarretam modificações na estrutura e na morfologia do filme depositado. Além disso, a variação da temperatura influi na atuação das espécies de oxigênio, sendo estas mais efetivas a temperaturas mais elevadas.

Concluindo este trabalho, mencionamos que a obtenção dos filmes de diamante de alta qualidade pelo método de chama de combustão oxiacetileno depende de vários fatores, não somente daqueles relacionados com as condições do processo mas também com as condições da superfície dos substratos (incluindo o tratamento dado) utilizados para esta finalidade. As características estruturais e morfológicas dos filmes obtidos são afetadas pelas pequenas alterações destas condições, causadas pela rápida mudança na cinética de crescimento, o que torna o método particularmente interessante para os estudos dos mecanismos de deposição (nucleação e processo), crescimento de filmes visando diferentes estruturas e morfologias, e obtenção de cristais grandes com o controle apropriado dos seus parâmetros.