Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 27, n. 2, 57-61, 2008. © 2008

CARACTERIZAÇÃO DO DIAMANTE CVD DEPOSITADO SOB ATMOSFERA COM ADIÇÃO DE BAIXA CONCENTRAÇÃO DE N_2

J.E. Bueno[1]; T.M. Souza[1*]; O. Canciglieri Jr.[2]
[1] *UNESP, Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Dispositivos com Diamante CVD e Novos Materiais, 12.516-410, Guaratinguetá, SP*
2 PUC, Grupo PRODUTRÔNICA, 80.215-030, Curitiba, PR

Recebido: 27 de fevereiro, 2008; Revisado: 24 de junho, 2008

Palavras-chave: diamante CVD, nitrogênio, Si, cristais, filmes finos.

RESUMO

Sendo um importante e emergente ramo dentro da área dos novos materiais, a deposição de filmes de diamante CVD tem despertado cada vez mais interesse na comunidade científica internacional. O propósito principal desse trabalho é divulgar os resultados das pesquisas sobre deposição de filmes de diamante CVD, assistidos por filamento quente, utilizando-se amostras com substratos de Si em atmosfera contendo baixa concentração de N_2 adicionada à mistura gasosa precursora. As amostras resultantes foram caracterizadas através do MEV, DRX e EDX, confirmando a presença de filme de diamante CVD, cujos cristais apresentaram dimensões uniformes e o filme formado teve cobertura de toda amostra.

ABSTRACT

As an important and emergent material the CVD diamond has got the attention of the international scientific communities. This study is aimed at continuing the research about CVD diamond using a hot-filament reactor, analyzing its potential and possibilities of its technological applications. The development of the experiments were done on Si substrate samples and the growth process was studied with the introduction of small concentration of N_2 in the feed gas mixture, during the diamond growth, in the hot-filament reactor by the chemical vapor deposition technique. The decision to choose a small concentration of N_2 was taken because there are few papers and published results. The diamond samples were characterized by scanning electron microscopy and X-ray to verify the properties of the sample and also its morphology. The diamond growth in the nitrogen atmosphere resulted in crystals and thin films with similar morphology and dimensions. Therefore, by the characterization techniques it was verified that the addition of 0,75% in volume of N_2 has resulted in a high crystalline purity CVD diamond deposition.

1. INTRODUÇÃO

A palavra diamante teve sua origem na palavra grega "*adámas*", que significa invencível, sendo um nome que muito bem define este belo cristal que, por si só, já causa grande fascínio [1].

Os estudos com processos de dopagem do diamante sintético, crescido por deposição química a partir da fase vapor, com a introdução de impurezas dopantes durante o processo de crescimento, vêm sendo realizados no mundo todo. A mistura gasosa precursora convencionalmente utilizada e com mais aceitação pelos pesquisadores tem sido a composição básica de CH_4 e H_2, nas proporções de (0,1 – 15%) de CH_4 e (85 – 99,9 %) de H_2 [8].

O objetivo deste trabalho foi a adição de uma baixa concentração de N_2 à mistura precursora típica, o que representa, para a mistura gasosa utilizada, 0,75% em volume de N_2, e obter as condições apropriadas para a deposição de diamante CVD. Portanto, um trabalho experimental que buscou obter informações sobre a influência da presença de N_2 na deposição de diamantes CVD, utilizando reator de filamento quente.

Muitos mecanismos de interação entre hidrocarbonetos e as superfícies do diamante foram inicialmente idealizados considerando-se, na maior parte dos casos, as espécies CH_3 e C_2H_2 como precursoras. Um dos primeiros mecanismos propostos foi apresentado em 1986 para crescimento na superfície (111), o qual se baseia na adsorção de uma monocamada de CH_3 que posteriormente perde hidrogênio através de reações provenientes da fase gasosa [7]. Os efeitos da adição de N_2 à mistura precursora padrão, na fase vapor, têm sido amplamente estudados considerando-se a morfologia, a taxa de crescimento e a qualidade do filme, porém, em sua grande maioria, com alta concentração de N_2. Segundo MA et al. (2006) [9], utilizando-se em torno de 75% de volume de N_2, houve uma significativa alteração na morfologia do filme, sendo detectado que a proporção das ligações sp^2/sp^3 do carbono aumentaram e o tamanho dos grãos diminuiu com o aumento da concentração de N_2, reduzindo drasticamente a resistividade do filme.

* teofilo@feg.unesp.br

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O tratamento adequado da superfície do substrato é de grande importância na nucleação e demais características do filme de diamante CVD depositado sobre este substrato, pois, acima de tudo, deseja-se deixar a superfície com características otimizadas para possibilitar uma nucleação com crescimento satisfatório e ainda possibilitar uma melhor análise dos resultados. Adotou-se o Si como substrato, por ser um material que devido às suas características propicia, com maior facilidade, o crescimento de filmes de diamante. As amostras foram extraídas de uma mesma matriz ou "wafer'" de Si do Tipo-N, com orientação (100), espessura de 475-57 μm, 3,5" de diâmetro, com resistividade < 1Ω/cm [3].
O primeiro passo foi o corte da matriz, de onde foram obtidas amostras em dimensões máximas de 20 x 20 mm^2, e em seguida foram executados o polimento e limpeza da superfície da amostra.
Para se obter uma limpeza mais eficiente da superfície, foram adotados os procedimentos de preparação de substratos descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Procedimento de preparo do substrato de Si [3].

Preparo da superfície do substrato	Preparação final	Secagem	Resultado
Lixas 400, 600, 1200 + H_2O	Banho em ultra-som + acetona	Natural	Superfície com ranhuras

Este processo resultou em um substrato de Si apresentando ranhuras em sua superfície o que será benéfico para início da nucleação e formação dos cristais de diamante CVD. A limpeza com ultra-som é um método eficiente na remoção de contaminantes que aderem, fortemente, à superfície, sendo utilizada para remover os resíduos do agente de polimento e impurezas aderidas à superfície durante o processo de crescimento do filme. Esta técnica, utilizando ultra-som, produz uma ação de limpeza física intensa sendo, portanto, uma técnica muito eficaz para retirar partículas vinculadas à superfície. Seu princípio baseia-se no efeito de cavitação, onde "bolhas" localizadas se formam na superfície, em regiões de "vazios", que durante o processo de implosão geram ondas de choque, altamente energéticas, onde a temperatura local é elevada, chegando a cerca de 5000º C [10].

2.1 A adição de N_2 à mistura precursora

O nitrogênio é uma impureza atômica muito comum e encontrada naturalmente no diamante, sendo suas propriedades físicas influenciadas significativamente pela forma e concentração do nitrogênio. As impurezas de nitrogênio e boro têm sido estudadas por mais de 80 anos, sendo os diamantes classificados, basicamente, em quatro tipos: Ia, Ib, IIa e IIb baseado na forma e concentração do nitrogênio e boro. Os cristais de nitrogênio encontrados nos diamantes tipo Ia e Ib apresentam-se, respectivamente, em formas agregadas e isoladas. O tipo IIa é o mais puro, apresentando concentrações ínfimas de impurezas, enquanto o tipo IIb contém o elemento boro, sendo que as concentrações de nitrogênio podem variar de 1 ppm até 3000 ppm. Esta variação de concentração pode ser facilmente observada entre os diamantes naturais (Ia) e os sintéticos (Ib) sendo que os diamantes naturais contêm mais de 1000 ppm de nitrogênio, enquanto os diamantes sintéticos contêm apenas poucas centenas de ppm de nitrogênio. As técnicas mais avançadas de produção de diamante têm conseguido resultados na ordem de 800ppm de nitrogênio, porém ainda muito abaixo das concentrações observadas no diamante natural [8].
A maior parte dos artigos analisados apresentava resultados obtidos com altas concentrações de N_2 e um trabalho representativo, devido à variação das concentrações, foi apresentado por MA et al., (2006) [9] o qual, em seus experimentos, trabalhou com concentrações de N_2 que variaram de 0% a 75% em volume, utilizando um reator de plasma, portanto, varrendo a faixa de baixa concentração até uma altíssima concentração de N_2. Desta forma, para realização desta pesquisa, optou-se, por razões comerciais e de compatibilidade química, pela adição de baixíssima concentração de nitrogênio à mistura gasosa precursora adotada, na tentativa de se obter um material resultante com propriedades viáveis para aplicações industriais, adotando-se os seguintes percentuais de concentração dos gases da mistura precursora:

Tabela 2 - Composição da mistura gasosa [3].

Elemento	Fórmula	Composição (%)
Metano	CH_4	1,50
Nitrogênio	N_2	0,75
Hidrogênio	H_2	97,75

A mistura $CH_4/H_2/N_2$ foi fornecida pelo fabricante com 0,75% em volume de N_2, sendo esse o menor valor possível para certificação de garantia de qualidade da mistura gasosa. A mistura gasosa foi fornecida em cilindro de 2,7 m^3, o que proporcionou melhor homogeneização da composição gasosa, se comparada ao processo de mistura em tempo real, acreditando-se que, com isto, os resultados das reações no interior do reator viessem a produzir efeitos benéficos para o produto final, ou seja, para o filme de diamante. Os filamentos do reator foram alimentados, através de eletrodos, por fontes de corrente contínua com ajuste entre 0-30 V e 0-30 A. Observou-se que as condições mais apropriadas para se obter um filme de melhor qualidade, sobre um substrato de Si, foram encontradas na temperatura do substrato em torno de 800°C, com vazão da mistura gasosa de 100 sccm e pressão de 50 Torr.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizou-se uma única matriz de Si tipo N para a produção das amostras utilizadas nos experimentos. Depois de cortada, a amostra foi lavada com água e submetida ao tratamento abrasivo através de lixamento. O Si é um material que pode adquirir superfície de aspecto espelhado, através do processo de polimento abrasivo comum, porém para este

experimento, visando favorecer uma rápida e melhor nucleação dos cristais de diamante, foi intencionalmente deixado que a superfície da amostra apresentasse micro-ranhuras como resultado do processo de polimento. A Figura 1 é uma fotomicrografia obtida através de microscopia eletrônica de varredura, com ampliação de 1000X, proporcionando a nítida visão das ranhuras ocasionadas pelo processo abrasivo de lixamento da amostra de Si, após o tratamento abrasivo e respectivo banho de ultra-som com a amostra imersa em acetona.

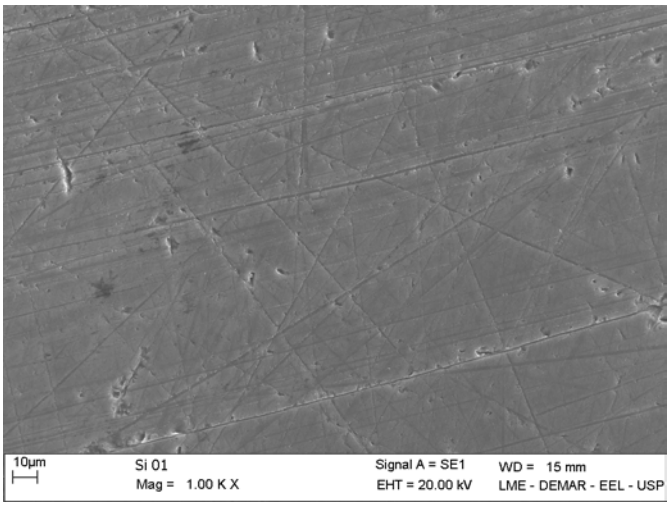

Figura 1 - Fotomicrografia da amostra de substrato de Si após tratamento abrasivo da superfície [3].

Foi observado que, para as amostras com maior número de ranhuras na superfície, houve melhor nucleação e, conseqüentemente, um melhor crescimento dos cristais e filmes [3].

3.1 O Crescimento de Filmes de Diamante CVD, com adição de N_2 à mistura precursora, a 800º C.

O sistema foi otimizado, inicialmente, para as condições de crescimento com a pressão interna do reator em 50 Torr, sendo obtidas amostras de diamante CVD, depositados sobre lâminas de silício tipo N e mistura gasosa com fluxo de 100 sccm. As amostras foram crescidas sob uma temperatura de substrato em torno de 800 ºC, temperatura esta verificada na superfície da amostra voltada para o filamento e medida utilizando-se um termopar tipo K. O procedimento adotado priorizou a deposição de diamante para temperaturas em torno de 800 °C. As demais condições de deposição foram mantidas, sendo 50 Torr para a pressão interna do reator, 2200 °C para a temperatura dos filamentos, 1,5% em volume de metano, 97,75% e volume de hidrogênio e 0,75% em volume de nitrogênio, com variação da vazão da mistura gasosa 100 sccm [3].

3.2 A Caracterização das Amostras

A caracterização das amostras foi feita utilizando-se as técnicas MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura, DRX - Difração de raios-X e EDX- Energia Dispersiva de raios-X, as quais são técnicas não destrutivas e proporcionaram, respectivamente, informações sobre a morfologia e composição das amostras.

3.3 MEV da amostra

Nestas condições de deposição foi possível observar através do MEV, a formação de filmes finos. A fotomicrografia ilustrada pela Figura 2, com ampliação de 1000 vezes, revela a existência de um filme policristalino, com cobertura de toda a área da superfície do substrato, apresentando uma morfologia com tamanho e formato variado dos cristais que formam o filme, sendo possível observar várias tendências na formação da rede cristalina, com grande número de cristais orientados aleatoriamente entre si, podendo ser observada a predominância das formações facetadas (111).
O filme resultante apresentou uma "limpeza" de sua superfície o que pode ser atribuído ao N_2 sendo este responsável por reagir com possíveis formações grafíticas existentes na superfície do filme resultante.

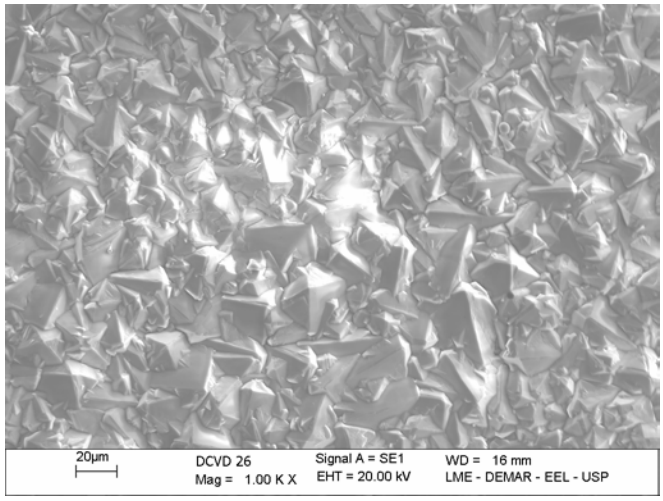

Figura 2 - Fotomicrografia apresentando a morfologia do filme de diamante CVD [3].

3.4 EDX da amostra

A Figura 3 mostra o resultado obtido com a análise EDX, confirmando a presença dos elementos silício e carbono, o que caracteriza a existência de ao menos uma das formas alotrópicas do carbono.

3.5 DRX da amostra

A Figura 4 mostra o difratograma da amostra submetida às condições de crescimento adotadas, sendo que este difratograma apresenta os picos correspondentes ao diamante CVD em 2θ= 44,05°, o pico correspondente a 2θ=75,44° e ainda o pico correspondente a 2θ= 91,73°, respectivamente correspondendo aos planos (111), (220) e (311) dos cristais do filme de diamante CVD, sendo que o Si está presente em 2θ= 33,15º, 61,74º e 69,25º.

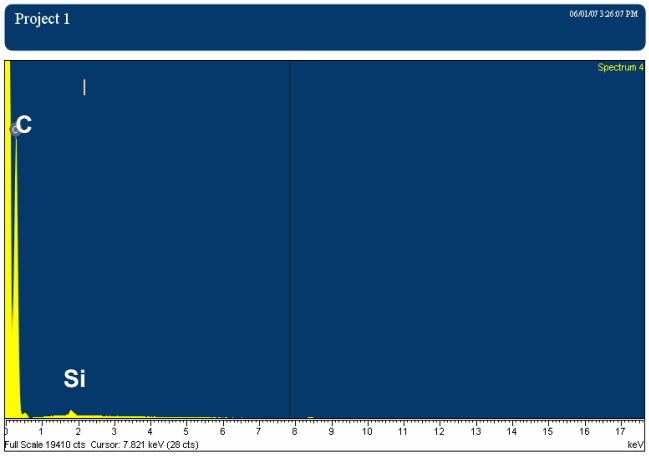

Figura 3 - EDX da Amostra indicando os picos do C e do Si [3].

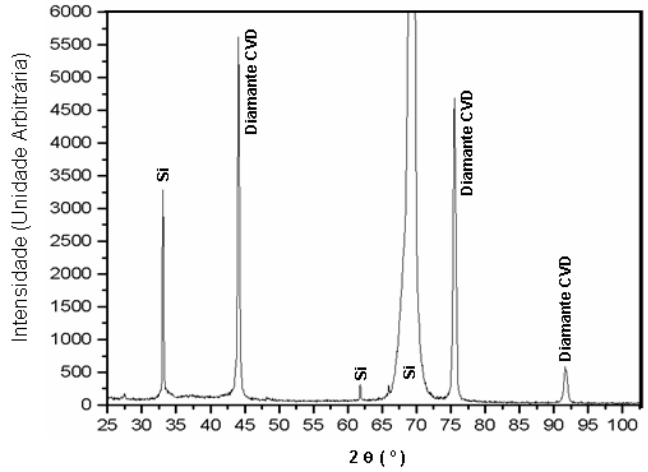

Figura 4 - Difratograma da amostra contendo filme de diamante CVD [3].

O pico correspondente ao carboneto de tungstênio WC não foi acusado pelo DRX, nesta amostra, por se tratar de um filme contínuo de diamante CVD com cerca de 10 micrometros de espessura.

3.6 O efeito da presença de N_2 na morfologia do diamante CVD

Catledge e Vohra (1999) [5] demonstraram o efeito da adição da baixa concentração de N_2 à mistura precursora convencional CH_4/H_2. O experimento foi realizado com variação de 0,5% – 3,0% em volume de CH_4/H_2 e 0% a 40% em volume de N_2, sendo verificado que, para um baixo volume de N_2, o diamante CVD resultante apresentou uma textura com predominância (100) em 125 Torr, havendo melhora expressiva na qualidade do diamante resultante.
Haubner (2005) [6] afirma que a presença de N_2 na mistura gasosa precursora pode ocasionar a formação de ligações HCN ou CN durante o processo de deposição, sendo que estes radicais CN podem desempenhar uma função similar a do hidrogênio, ajudando a estabilizar as ligações da superfície da cadeia diamantífera e melhorar a qualidade do filme.

Segundo Aryal (2006) [2], a presença de N_2 na mistura gasosa precursora produz filmes de diamante CVD com menor formação de grafite.
Mantida a concentração de N_2 em 0,75% em volume com pressão interna do reator de 50 Torr por período de 10 horas de deposição, pôde-se observar a presença de cristais de diamante CVD com formação de filme fino contínuo sobre a superfície do substrato de Si, sendo que este filme resultante apresentou uma formação policristalina, com predominância da face cristalina (111), com espessura em torno de 10 micrometros, o que está ilustrado pela Figura 5.

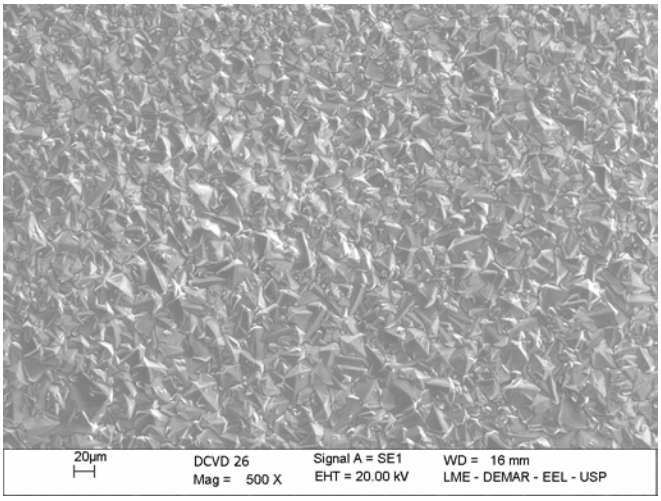

Figura 5 - Fotomicrografia apresentando a morfologia dos cristais de diamante CVD [3].

Observando-se a morfologia das amostras obtidas percebe-se que não há presença significante de grafite, o qual provavelmente sofreu um processo de arrasto através de reações com os átomos de nitrogênio, os quais devem reagir mais facilmente com as formações grafíticas, proporcionando uma ”limpeza” da amostra, preservando a cadeia diamantífera, conforme pode se observado na Figura 6 [3].

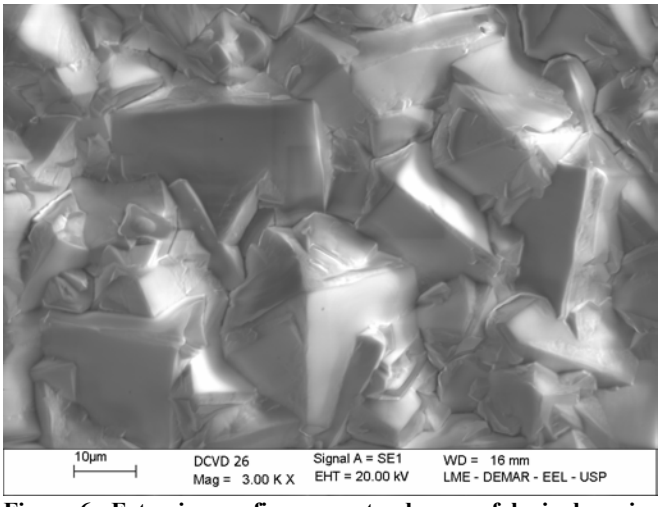

Figura 6 - Fotomicrografia apresentando a morfologia dos cristais de diamante CVD [3].

4. CONCLUSÃO

O estudo dos modelos existentes, utilizando N_2 na mistura gasosa precursora, encontrou como barreira a escassez de material bibliográfico sobre o assunto, sendo esse fato mais uma condição desafiadora, por ser pouco estudada e com poucas publicações. As amostras resultantes dos experimentos foram caracterizadas através do MEV, EDX e DRX confirmando, respectivamente, a presença do elemento carbono e dos picos de diamante CVD, sendo que esses dados fornecem o necessário suporte às afirmações presentes neste trabalho. Portanto, a análise com microscopia eletrônica de varredura apresentou a morfologia dos cristais e filmes de diamante. A análise de raios X apresentou os picos característicos do diamante com grande valor de unidade arbitrária e pequeníssima largura a meia altura, o que vem a evidenciar a alta pureza cristalina do diamante CVD obtido em atmosferas com baixas concentrações de N_2. Assim, a presença de baixa concentração de N_2 contribuiu para a melhora significativa da qualidade do diamante CVD resultante. Estes cristais apresentaram uma tendência à formações planares em sua estrutura cristalina o que poderia ter, por exemplo, aplicações na indústria óptica e tribológica. Com a pressão interna do reator em 50 Torr houve a formação de um filme policristalino contínuo por toda a superfície do substrato com predominância de formações cristalinas piramidais. Este filme, durante o processo de caracterização, descolou-se parcialmente do substrato apresentando-se, assim, como um filme auto-sustentado. O filme policristalino resultante apresentou morfologia com alta rugosidade, podendo ser utilizado, por exemplo, na indústria de ferramentas de corte, abrasivos, biomedicina ou ainda como dissipador de calor na indústria eletroeletrônica. No entanto, a questão mais importante, após uma análise cuidadosa destes resultados, foi a demonstração da possibilidade de se conseguir a deposição de diamante CVD, adicionando-se uma baixa concentração de nitrogênio à mistura gasosa, ficando evidente que nas condições experimentais adotadas nesta pesquisa, obteve-se cristais e filmes de diamante CVD com alta pureza cristalina.

REFERÊNCIAS

1. AMNH - AMERICAN MUSEUM OF NATURAL HISTORY. The nature of diamonds, disponível em: www.amnh.org/exhibitions/diamonds: Acessado em: 07/01/2007.
2. ARYAL H.R. ; ADHIKARI, S.; ADHIKARY, S.; UCHIDA, H,; UMENO, M., *Diamond & Related Materials* 15 (2006) 1906.
3. BUENO, J.E., *Caracterização do Diamante CVD Depositado sob Atmosfera com Adição de Baixa Concentração de N_2*. Dissertação de Mestrado (2007). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá (SP).
4. BUENO, J.E; SOUZA, T.M., Anais do CONEM 2004, Belém, Brasil (2004).
5. CATLEDGE, S.A. ; VOHRA, Y.K., *Journal of Applied Physics* 86 (1999) 35294.
6. HAUBNER, R., *Diamond & Related Materials* 14 (2005) 355.
7. KAMO, M., *The Rigaku Journal* 7 (1990) 22.
8. KANDA, H.; AKAISHI, M.; YAMAOKA, S., *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 1441.
9. MA, K.L.; ZHANG, W.J.; ZOU, Y.S.; CHONG, Y.M.; LEUNG, K.M.; BELLO, I.; LEE, S.T., *Diamond and Related Materials* 15 (2006) 626.
10. SOUZA, T.M., *Estudo das Propriedades Mecânicas dos Filmes de Diamante-CVD Crescidos sobre a Liga Ti6Al4V*. Tese de Doutorado (1998). Faculdade de Engenharia Qu'imica de Lorena, Lorena (SP).