

CRESCIMENTO DE DIAMANTE SOBRE SUBSTRATOS DE SAFIRA POR HFCVD USANDO ETANOL/ACETONA E HIDROGÊNIO

I. Doi, V. Baranauskas, M.K.K.D. Franco, D.C. Chang, A.C. Peterlevitz, J.C.A. Alcócer

Faculdade de Engenharia Elétrica - FEE
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
C. P. 6101
13081-970 Campinas, SP

RESUMO :

Apresentamos resultados de crescimento de filmes de diamante sobre substratos de safira, obtidos pelo método da deposição química a partir da fase de vapor assistida por filamento quente (HFCVD), usando o vapor da mistura de etanol e acetona. São analisadas as influências dos parâmetros do processo nas características superficiais dos filmes obtidos e a partir destes resultados estabelecem-se as condições de crescimento. O espectro Raman dos filmes obtidos mostrou picos em 1332 cm^{-1} indicando a presença dos cristais de diamante. Independente das condições experimentais observou-se a presença constante da fase grafitica nos filmes, com picos largos na faixa de $1500 - 1600\text{ cm}^{-1}$, evidenciando a sensibilidade dos parâmetros do processo na deposição do diamante em substratos de safira. Através das análises morfológicas da superfície dos filmes realizada por Microscopia de Força Atômica (MFA) constatou-se a formação de filmes uniformes constituídos por cristais de granulação aproximadamente homogênea.

1. INTRODUÇÃO

O diamante apresenta uma série de propriedades físico-químicas inigualáveis tais como resistência a ácidos e bases, ao calor e à radiação, possui a mais alta condutividade térmica que qualquer outro material à temperatura ambiente, alta mobilidade das lacunas e dos elétrons, etc.. Estas propriedades fazem com que o diamante seja um dos materiais úteis para um grande número de aplicações, como por exemplo em revestimentos para as lentes dos lasers, ferramentas de corte, aplicações médicas, dispositivos semicondutores, etc. [1].

A tecnologia para a síntese do diamante a baixa pressão, conhecida como processo CVD, tem-se desenvolvido significativamente nos últimos anos. Entretanto, para alcançar a qualidade desejada para inúmeras das aplicações em potencial e para a sua comercialização em larga escala, é preciso ainda muitos esforços direcionados ao aprimoramento das técnicas de fabricação dos diamantes, na compreensão dos processos e mecanismos envolvidos no crescimento, e em itens como redução da temperatura do substrato, controle e aumento das taxas de crescimento, deposição e problemas de adesão em diferentes tipos de substratos, etc. [1,2].

Nos últimos anos têm sido feito um considerável esforço para o crescimento de filmes de diamante cristalino em uma grande variedade de substratos [2-5]. Neste trabalho apresentamos os resultados do crescimento de filmes de diamante sobre a safira, usando o método da deposição química a partir da fase de vapor assistida por filamento quente (HFCVD).

Quanto ao crescimento de diamante sobre safira, são encontradas na literatura diversas publicações [3,4] que mencionam a deposição do diamante em substratos de alumina (a safira é conhecida também como alfa-alumina), não temos conhecimento de publicações que trazem informações detalhadas das condições de crescimento de diamante neste tipo de material, tais como dependências com a temperatura do substrato, pressão de crescimento, fluxo, composição dos gases reagentes, etc.. Por outro lado, a maioria das pesquisas de crescimento de filmes de diamante, independentemente do substrato e da técnica empregada, são feitas utilizando o gás metano como fonte de carbono.

Neste trabalho, usando como fonte de carbono o vapor de líquidos orgânicos, constituído por uma mistura de etanol e acetona numa proporção apropriada, mostramos a possibilidade de crescimento de filmes de diamante sobre a safira e a influência dos parâmetros do processo na morfologia dos filmes obtidos. A deposição dos filmes de diamante pode ser obtida a pressão de 80 - 120 Torr a partir da temperatura do substrato de aproximadamente 450°C com fluxos variando entre 150 e $200\text{ cm}^3/\text{min}$. As medidas Raman feitas em diversas amostras obtidas com variadas condições de crescimento mostraram picos característicos de cristais de diamante em 1332 cm^{-1} . A caracterização morfológica da superfície dos filmes obtidos feita por Microscopia de Força Atômica (AFM) mostrou que a aparência das superfícies é afetada pela variação seja da temperatura do substrato, pressão ou fluxo do gás reagente. Temperaturas baixas ou pressões baixas, menores que 450°C e 100 Torr respectivamente, tendem a formação de carbonos amorfos com cristais de formas arredondadas e a temperaturas e pressões maiores que este valor, a deposição de filmes com cristais de estrutura cúbica, portanto nitidamente facetados.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os filmes de diamante foram crescidos por deposição química

a partir da fase de vapor assistida por filamento quente (HFCVD). A figura 1 ilustra esquematicamente o arranjo experimental utilizado para os crescimentos. O reator é constituído de um tubo de quartzo de 10 cm de diâmetro externo e 25 cm de comprimento, com passantes apropriados para o vácuo, para a alimentação do filamento, porta-substrato, instalação do termopar para a medida da temperatura do substrato e injeção dos gases reagentes. Foi usado o hidrogênio como gás transportador do vapor da mistura de etanol e acetona para o reator.

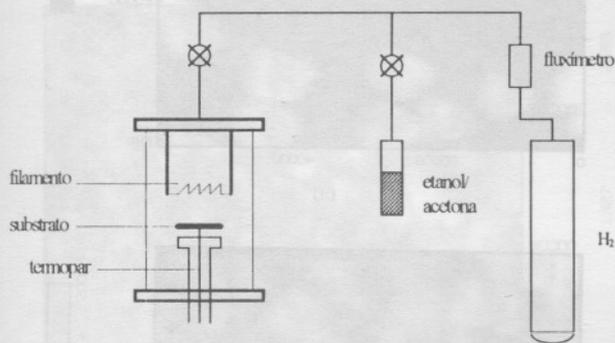


Fig. 1 - Esquema do arranjo experimental usado para o crescimento de diamante pela técnica HFCVD, mostrando o reator e os elementos principais.

Os substratos de safira usados para a deposição foram inicialmente pré-tratados fazendo-se o polimento dos mesmos com pasta de diamante de 6 μm de granulação, com o objetivo de criar condições favoráveis para a nucleação e crescimento do filme, e posteriormente, limpos com álcool e acetona em ultrassom.

Em todos os crescimentos foi utilizada a mistura de etanol e acetona na proporção e 6:1 e a distância entre o filamento e o substrato de 3 mm.

Como filamento para o aquecimento e dissociação dos gases reagentes foi utilizado fio de tungstênio de 0.254 mm de diâmetro, enrolado em forma helicoidal para a obtenção de uma área maior de aquecimento do substrato. Durante os crescimentos a temperatura do substrato foi monitorada por meio de termopar do tipo K em contato com o substrato e a temperatura do filamento foi medida através de um pirômetro ótico de duas cores. Quanto a pressão esta foi monitorada com manôvacuômetro instalado no reator e o fluxo do gás reagente, medido com um fluxímetro calibrado para a pressão e gás utilizados no crescimento.

A deposição dos filmes de diamante foi estudada variando-se um dos parâmetros de crescimento por vez e mantendo-se os demais fixos. Foram variados: a) pressão do reator de 60 a 150 Torr., b) temperatura do substrato entre 400 a 800°C, c) fluxo do gás reagente de 80 a 300 cm^3/min . e d) tempo de deposição entre 1 a 8 horas.

Os filmes obtidos foram analisados através da caracterização

por Espectroscopia Raman quanto a sua cristalinidade e por Microscopia de Fôrça Atômica (AFM) quanto a morfologia da sua superfície.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os experimentos realizados variando-se a temperatura dos substratos entre 400 a 800°C, mostram que a variação deste parâmetro afeta profundamente o crescimento de diamante sobre a safira. Observamos que o diamante pode ser obtido a temperaturas baixas da ordem de 450°C, apesar da formação de fases grafiticas e carbonos amorfos. Neste aspecto, independente dos demais parâmetros, as deposições realizadas com temperaturas abaixo de 500°C, mostraram em geral, filmes com a presença significativa de fases grafiticas. A figura 2 ilustra 3 exemplos típicos da influência da temperatura na morfologia do filme obtido. São imagens de AFM de filmes crescidos com a temperatura do substrato de 500°C, 600°C e 650°C. A figura 2a ilustra a região da superfície da amostra imediatamente abaixo do filamento, enquanto que para as figuras 2b e 2c, escolhemos propositadamente a extremidade da amostra onde as condições de deposição são menos favoráveis devido a distância maior deste ponto ao filamento, com o intuito de facilitar a percepção da influência da temperatura. Estas imagens mostram claramente a existência de diferenças nos filmes obtidos a 500°C, 600°C e 650°C. Com a temperatura de 500°C temos cristais pequenos, com tamanho médio de 4 μm (figura 3a) e nitidamente facetados mostrando a estrutura cúbica, característica dos filmes de diamante CVD. Com a temperatura de 600°C e 650°C temos cristais com grãos proporcionalmente maiores que à de 500°C, indicando que o tamanho dos cristais formados é uma função da temperatura do substrato, sendo diretamente proporcional ao aumento deste. Com temperaturas abaixo de 500°C observou-se que os filmes são formados por grãos ainda não facetados. Temperaturas elevadas de 750 - 800°C, parecem desfavoráveis à deposição de diamante sobre safira. Os filmes obtidos nestas condições mostraram somente a presença de fases grafiticas e carbonos amorfos.

A pressão no reator empregada para o crescimento também afeta a deposição e a morfologia do filme obtido. Ao contrário da temperatura, a pressão apresenta uma faixa bem definida de valores aparentemente ótimos, compreendida entre 80 a 120 Torr, para a obtenção de filmes totalmente cobertos, independente dos demais parâmetros utilizados. Os filmes obtidos com pressões menores que 80 Torr apresentaram cristais com formas arredondadas, típicas de carbono amorfo. Para pressões maiores que 120 Torr, observou-se uma redução na quantidade de grãos sobre a superfície da amostra com o aumento da pressão, aparentemente devido a redução da taxa de nucleação com a pressão.

Outro parâmetro observado experimentalmente que afeta a deposição do diamante sobre a safira é o fluxo do gás reagente (mistura de vapor de etanol/acetona e hidrogênio). Fixadas as condições experimentais para a temperatura de 600 -

650°C e pressão em 80 - 120 Torr, a utilização de fluxos de gás reagente maiores que 200 cm³/min., apesar da deposição ser mais rápida, a qualidade do filme decresce muito se comparada aos filmes obtidos com fluxos de 150 - 200 cm³/min., em vista da deposição de grafites e carbonos amorfos. Em experimentos com fluxos menores que 100 cm³/min. não foi observada praticamente nenhuma deposição sobre o substrato.

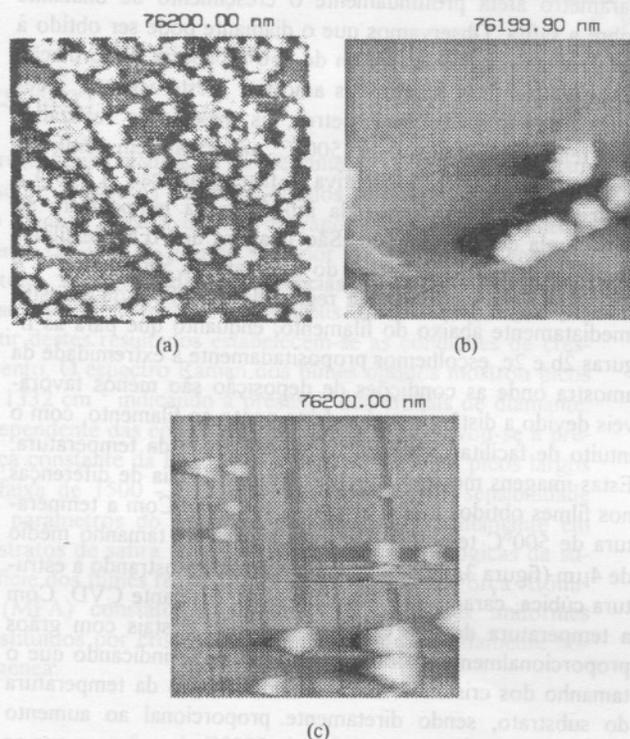


Fig. 2 - Micrografias AFM de filmes de diamante crescidos a 120 Torr de pressão, fluxo de 200 cm³/min. e tempo de crescimento de 2.5 horas. a) crescimento efetuado a 500°C, b) 600°C e c) 650°C.

A partir dos resultados acima, ou seja das análises das influências da temperatura, pressão e fluxo do gás reagente, no crescimento e na morfologia dos filmes obtidos, pode-se estabelecer parâmetros de crescimento de filmes de diamante sobre a safira, considerados ótimos, como sendo : a) temperatura do substrato de 600 - 650°C, b) pressão do reator de 80 - 120 Torr, e c) fluxo de gás reagente de 150 - 200 cm³/min..

Dentro das condições mencionadas acima fez-se uma série de experimentos, mantendo-se constante a pressão de 120 Torr, temperatura do substrato de 600°C e fluxo de 170 cm³/min., variando somente o tempo de deposição entre 1 e 8 horas, visando analisar o efeito da variação temporal no crescimento do diamante sobre a safira. Nestas condições a nucleação é relativamente rápida obtendo-se filmes de diamante de boa qualidade, cobrindo toda a extensão da amostra com tempo de aproximadamente 2 horas de deposição. Com a duração de aproximadamente 6 horas obtém-se filmes de diamante auto-sustentado. Nas figuras 3a, 3b e 4 mostramos as imagens de

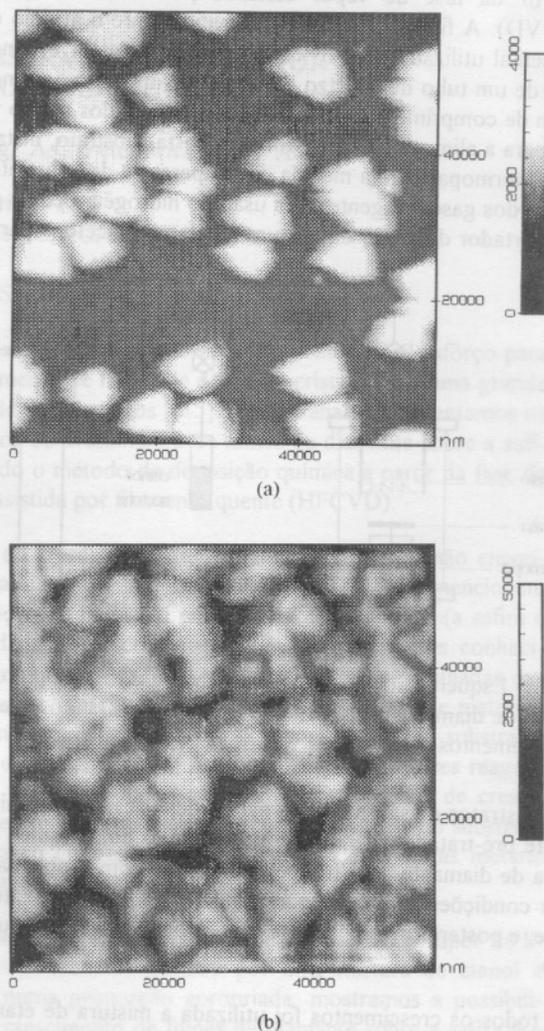


Fig. 3 - Micrografias AFM de filmes de diamante crescidos a pressão de 120 Torr, fluxo de 170 cm³/min. e temperatura do substrato de 600°C. a) tempo de crescimento de 1 hora e b) tempo de crescimento de 2 horas.

AFM de filmes crescidos durante 1 hora, 2 horas e 5 horas respectivamente. As amostras crescidas por 1 hora não apresentam ainda uma cobertura total da superfície, mostrando preenchimento esparsos com inúmeros espaços em vazio espalhados pela amostra. Os cristais de diamante formados são aproximadamente do mesmo tamanho de 3µm e já nitidamente facetados nas direções <100> e <111>, porém sem preferência por nenhuma destas direções em particular. Com o tempo de 2 horas, figura 3b, os filmes apresentam superfícies totalmente cobertas, constituídas por cristais de granulação homogênea com tamanho de cerca de 5µm, com facetamentos na direção <100> e <111>.

Na figura 4 temos um filme crescido a 170 cm³/min., 120 Torr e 600°C, durante um tempo de 5 horas de deposição. O filme apresenta uma cobertura uniforme constituída por cristais

de tamanhos aproximadamente homogêneos de $7\mu\text{m}$, facetados nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$. A figura 5 mostra o espectro Raman deste filme. O espectro mostra o pico em 1332 cm^{-1} , característico da presença do diamante no filme [6]. Observa-se ainda da figura, um pico largo centrado em $1500 - 1600\text{ cm}^{-1}$, mostrando também a presença de fases grafíticas. Observamos desta forma, que com o aumento do tempo de deposição temos uma melhora na cristalinidade e aumento do tamanho dos grãos do filme.

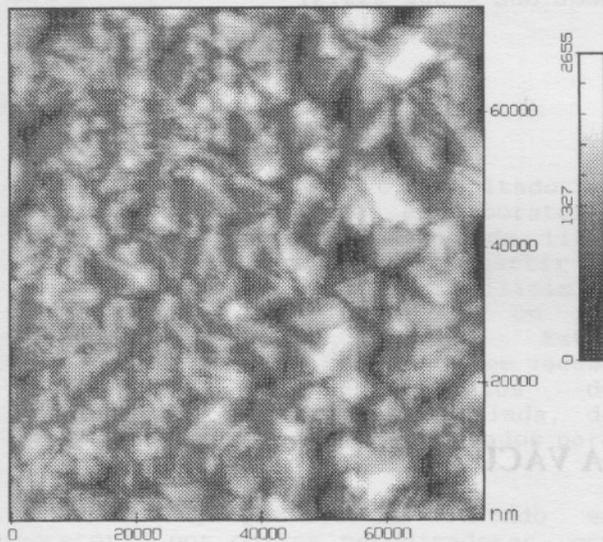


Fig. 4 - Micrografia AFM de um filme de diamante crescido a 120 Torr de pressão, fluxo de $170\text{ cm}^3/\text{min.}$, temperatura do substrato de 600°C e tempo de crescimento de 5 horas.

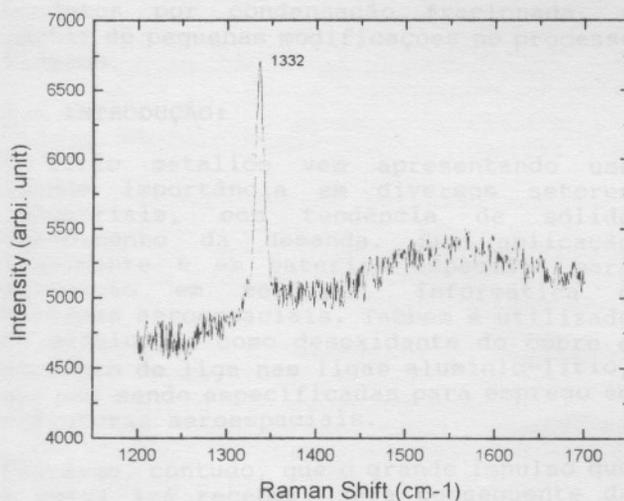


Fig. 5 - Espectro Raman típico de um filme crescido a pressão de 120 Torr, fluxo de $170\text{ cm}^3/\text{min.}$, temperatura do substrato de 600°C e tempo de crescimento de 5 horas. Observa-se pico em 1332 cm^{-1} , pico característico do diamante.

4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados mostram que filmes de diamante podem ser crescidos sobre substratos de safira pelo método HFCVD usando o vapor de mistura etanol e acetona numa faixa relativamente ampla de condições de crescimento. No sistema experimental que utilizamos para estes estudos os parâmetros que consideramos ótimos estão compreendidos em : pressão do reator entre 80 - 120 Torr, temperatura do substrato de $600 - 650^\circ\text{C}$ e fluxos do gás reagente de $150 - 200\text{ cm}^3/\text{min.}$ Fora destes parâmetros prepondera a formação de fases grafíticas ou carbono amorfo. A temperatura e o tempo de deposição estão diretamente correlacionados com o tamanho dos grãos dos filmes obtidos. O aumento da temperatura do substrato favorece a obtenção de filmes constituídos por grãos maiores. Nos filmes obtidos o facetamento dos cristais apresentou-se preferencialmente nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a CAPES, CNPq, FAPESP e FAEP/UNICAMP pelos apoios financeiros parciais recebidos durante a realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- [1] E. Spear, Diamond - Ceramic Coating of the Future; J. Am. Ceram. Soc. 72(2), 171-191 (1989).
- [2] W. Zhu, B.R. Stoner, B.E. Williams, and J.T. Glass, Growth and Characterization of Diamond Films on Nondiamond Substrates for Electronic Applications. Proc. of the IEEE 79(5), 621-646, 1991.
- [3] R. Ramesham, T. Roppel, R.W. Johnson, and J.M. Chang; Characterization of polycrystalline Diamond Thin Films Grown on Various Substrates; Thin Solid Films 212, 96-103, 1992.
- [4] R. Ramesham and T. Roppel; Selective Growth of Polycrystalline Diamond Thin Films on a Variety of Substrates Using Selective Damaging by Ultrasonic Agitation. J. Mat. Res. 7(5), 1144-1151, 1992.
- [5] W. Zhu, P.C. Yang, and J.T. Glass; Oriented Diamond Films Grown on Nickel Substrates; Appl. Phys. Lett. 63(12), 1640-1642, 1993.
- [6] D.S. Knight and W.B. White; Characterization of Diamond Films by Raman Spectroscopy; J. Mater. Res. 4(2), 385-393, 1989.