

## CRESCIMENTO DE FILMES DE DIAMANTE UTILIZANDO TOCHA DE OXIGÊNIO-ACETILENO

V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat e N. F. Leite  
Laboratório Associado de Sensores e Materiais  
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE  
12201-970 São José dos Campos, S.P.

B. N. Nobrega  
Coordenadoria Para Projetos Especiais - COPESP  
Cidade Universitária - São Paulo, S. P.

V. Baranauskas  
Dept. de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica  
Faculdade de Engenharia Elétrica - FEE  
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP  
13081-970 Campinas - SP

### RESUMO:

O presente trabalho apresenta resultados experimentais do crescimento de filmes espessos de diamante formados pelo processo de tocha de oxigênio - acetileno. Determina-se a taxa de crescimento do filme em função do fluxo dos componentes gasosos. A caracterização dos filmes é obtida a partir de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. Discute-se a influência de vários parâmetros de crescimento em função de algumas propriedades do filme.

### 1. INTRODUÇÃO

A síntese de filmes de diamante é uma das áreas de grande interesse científico e tecnológico da atualidade, pois este material tem propriedades bastante atraentes como por exemplo: extrema dureza, condutividade térmica cinco vezes superior à do cobre, pequeno coeficiente de atrito (equivalente ao do teflon), transparência na região espectral desde o UV até o IV, elevada resistência a danos de radiações ionizantes, alta resistência a ataques químicos, alta mobilidade de elétrons e lacunas, etc. Embora a deposição de filmes de diamante pelo processo de Deposição Química da Fase Vapor - CVD (Chemical Vapor Deposition) tenha sido demonstrada em 1954 [1], as taxas de deposição eram extremamente baixas, o que não assegurava a viabilidade prática da técnica. Entretanto, em meados da década de 70, a descoberta do hidrogênio atômico como meio ativador [2], mesmo com taxas de crescimento ainda baixas, despertou um esforço para o renascimento de pesquisas na área, o que levou a geração na década de 80 dos primeiros processos de diamante CVD com taxas de crescimento apreciáveis [3]. Deu-se início então, a esforços mais intensivos para a compreensão dos processos que ocorrem nas fases

metaestáveis, já que os caminhos energeticamente mais curtos levariam à formação de outras formas alotrópicas do carbono, como por exemplo, o grafite. Podemos também situar este período como marca para o início dos estudos de aplicações tecnológicas destes filmes de do diamante [4-5].

Várias técnicas de obtenção do diamante-CVD tem sido estudadas, tanto em busca do conhecimento científico dos processos físico-químicos fundamentais, quanto de possíveis aplicações. As técnicas de crescimento assistida por filamento quente [6-7] tem sido bastante exploradas por serem instrumentalmente pouco complexas, e principalmente por permitirem estudos "in situ" do processo de crescimento. As técnicas assistidas por microondas [8] e por descargas DC [9], também têm sido bastante estudadas. Entretanto, apresentam em geral pequenas taxas de crescimento ( $\sim 10 \mu\text{m/h}$ ), sendo indicadas principalmente para a obtenção de filmes finos. Para filmes espessos ou auto-sustentáveis (lâminas) outras técnicas estão sendo investigadas visando altas taxas de deposição. Até o presente momento, as maiores taxas ( $\sim 1 \text{ mm/h}$ ) foram obtidas com a técnica assistida por jato de plasma a arco voltáico [10]. Entretanto, esta técnica, além de alto consumo de gás e energia, requer fortes investimentos em equipamentos (sistema de vácuo - fontes de corrente). Em contrapartida, existem técnicas que proporcionam taxas de crescimento relativamente altas ( $\sim 50-200 \mu\text{m/h}$ ) e de baixo custo de investimento. Entre estas técnicas destaca-se o processo de tocha de oxi-acetileno [11]. Esta técnica requer um controle preciso de alguns parâmetros, tais como concentração dos gases, fluxo, temperatura do substrato, distância do substrato à chama interna da tocha e pureza dos gases. Resultados preliminares divulgados na literatura mostram sua viabilidade [12] sendo que diversas variações experimentais continuam a ser investigadas [13].

Neste trabalho, estuda-se os parâmetros de crescimento como função da qualidade e da taxa de deposição do filme, e a aderência do filme ao substrato como função de sua espessura.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Utilizamos uma tocha de acetileno e oxigênio comum com controladores de fluxo independentes para cada gás de modo a podermos variar a razão de concentração de  $C_2H_2 : O_2$ . A Figura 1 apresenta o diagrama da montagem experimental. O acetileno é filtrado em seu percurso com carvão ativado para eliminar o excesso de acetona. Utilizamos molibdênio polido com alumina e pasta de diamante para o substrato de deposição. Vários graus de polimento foram tentados para otimização da nucleação inicial do diamante. Devido ao elevado gradiente entre a temperatura da tocha de oxiacetileno (~3500 °C) e a temperatura necessária no substrato para o crescimento do filme de diamante (750-900 °C), foi providenciado um sistema de refrigeração direta do mesmo, praticamente sem resistência térmica. A temperatura do substrato foi monitorada com pirômetro para radiação infravermelha da Mikron modelo M900.

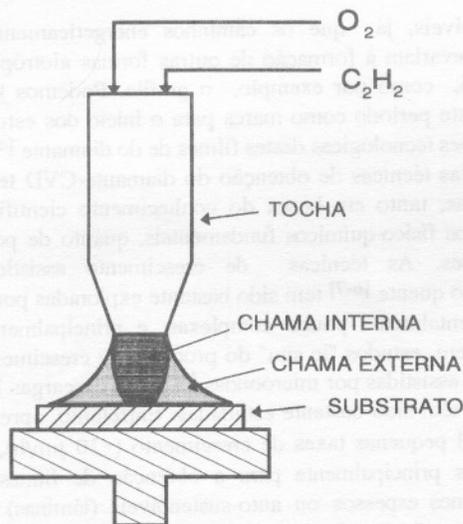


Figura 1. Diagrama esquemático do sistema de tocha de oxiacetileno para crescimento de diamante.

## 3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os filmes obtidos a partir deste processo são de geometria circular com espessuras que variam desde alguns microns até cerca de 120 micrometros, com o diâmetro dependendo das condições de crescimento. O diâmetro máximo foi de cerca de 8 mm para um fluxo de 1,2 litros/min. de cada componente gasoso. A Fig. 2 mostra a morfologia da superfície vista com microscopia eletrônica de varredura (SEM). Pode-se observar

que tem uma coalescência homogênea e sem falhas de preenchimento, ou cobertura, com granulometria constante. Tipicamente predominam grãos com faces regulares e piramidais, o que é um forte indicativo da estrutura na direção <111>.

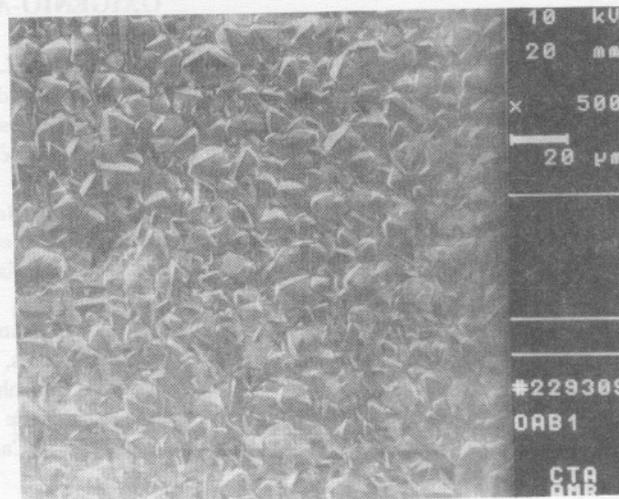


Figura 2. Morfologia de filme de diamante crescido a partir da técnica de tocha de oxiacetileno.

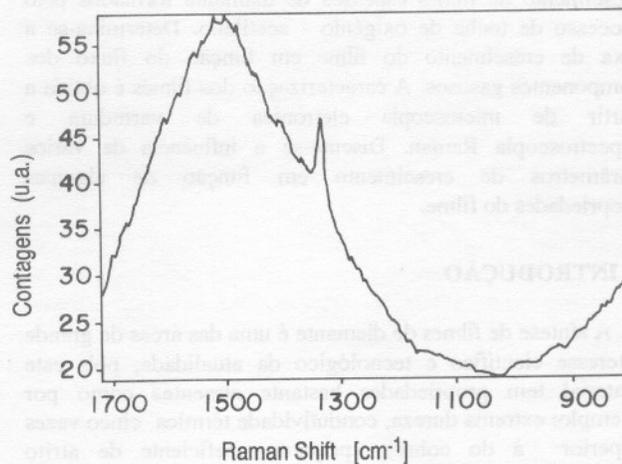


Figura 3. Espectro Raman típico da superfície de diamante crescido a partir da técnica assistida por tocha de oxiacetileno, em condições otimizadas.

A Figura 3 mostra o espectro Raman típico da superfície do filme de diamante obtido para uma razão unitária da concentração entre os gases componentes da mistura e com fluxo constante de 0,6 litros/min. Esses parâmetros da mistura gasosa representam as melhores condições de crescimento que obtivemos, levando-se em consideração a qualidade do filme. O pico correspondente ao diamante (ligações  $sp^3$ ) destaca-se com centro em  $1332\text{ cm}^{-1}$ , enquanto o pico devido ao grafite aparece bastante largo e centrado em  $1550$

$\text{cm}^{-1}$  (ligações  $\text{sp}^3$ ). Como a sensibilidade da técnica Raman [14] é comparativamente 50 vezes menos sensível para a intensidade do pico correspondente as ligações  $\text{sp}^3$  do que para as ligações  $\text{sp}^2$ , podemos afirmar que a constituição do filme é predominantemente de diamante.

A Figura 4 mostra a dependência da taxa de crescimento com a razão das concentrações de acetileno e de oxigênio na mistura. Este experimento foi conduzido mantendo-se o fluxo de cada componente constante e iguais a 0,6 litros/min. Nota-se que a taxa cresce até cerca de  $55 \mu\text{m/h}$  para uma razão da concentração dos componentes na mistura de 1,2. Verificou-se, também que a pureza do filme atinge o seu melhor valor para uma razão de 1,0. Portanto a partir da Fig. 4, pode-se verificar que a taxa de crescimento continua aumentando, mas em contrapartida a qualidade diamantífera do filme decresce. Para razões de concentrações superiores a 1,2 as taxas de crescimento são menores. Fluxos diferentes de 0,6 litros por minuto apresentam funções similares ao comportamento apresentado na Figura 4. Observa-se que o diâmetro do filme (aproximadamente circular) varia ligeiramente com o fluxo dos componentes gasosos e praticamente não depende da concentração destes. Verificou-se ainda, que a superfície do filme não é completamente plana. As Figuras 5a e 5b mostram a dependência da espessura com a distância radial do filme auto-sustentado para taxas de crescimento de  $30 \mu\text{m/h}$  e  $60 \mu\text{m/h}$ , respectivamente. Embora os filmes apresentem um diâmetro ligeiramente diferente, a forma da superfície é tipicamente a mesma.

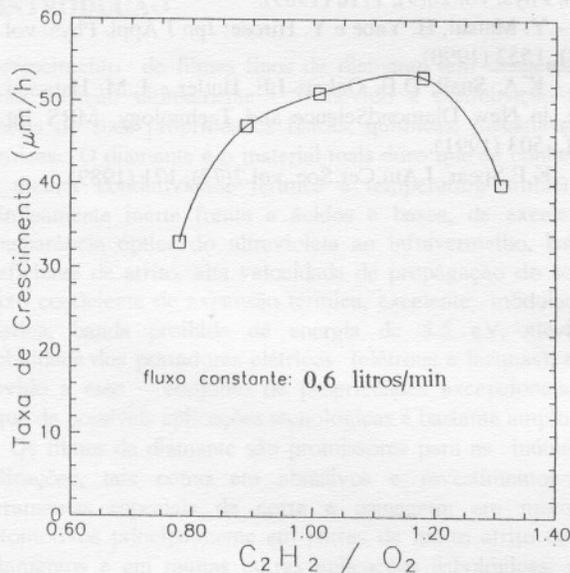


Figura 4. Dependência da taxa de crescimento do filme com a razão das concentrações entre o acetileno e o oxigênio.

A espessura máxima obtida ficou limitada em torno de  $120 \mu\text{m}$  pois quando o filme se aproxima desta espessura, provavelmente devido aos diferentes coeficientes de dilatação térmica entre o diamante e o substrato ocorre a perda de aderência. Com o prejuízo do contacto térmico para dissipação do calor da tocha a temperatura da superfície do filme aumenta para valores acima do limite de  $1400^\circ\text{C}$ , dando início à destruição do filme de diamante por oxidação.

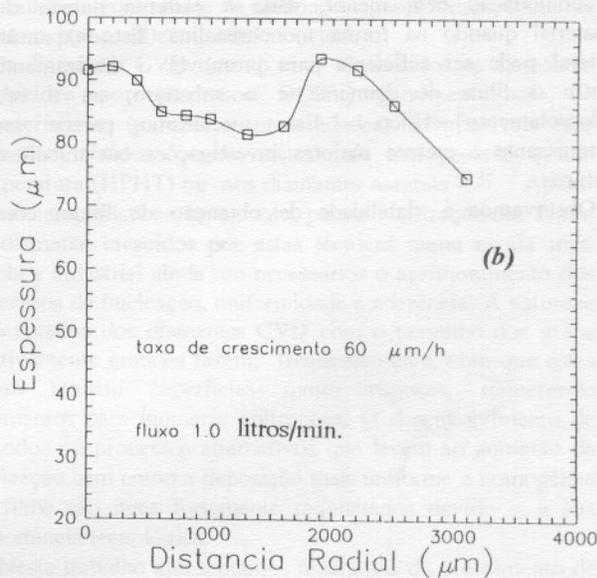
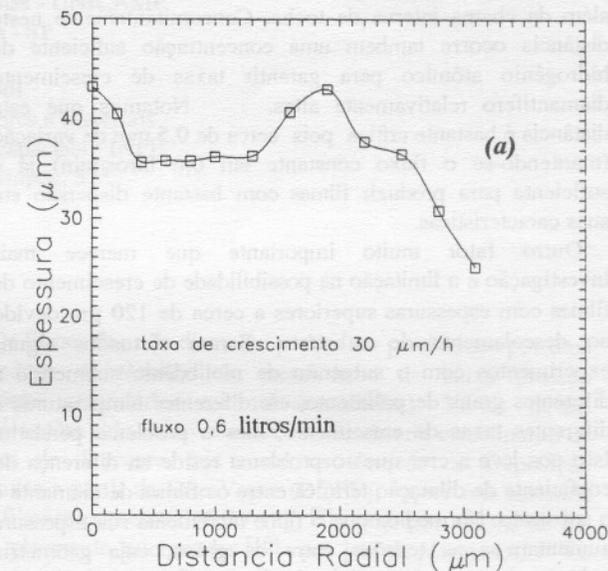


Figura 5. Dependência da espessura do filme auto-sustentado com a distância radial (a) para uma taxa de crescimento de  $30 \mu\text{m/h}$  e (b) para uma taxa de crescimento de  $60 \mu\text{m/h}$ .

#### 4 - DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

As altas taxas de deposição facilitam a obtenção rápida de resultados para a otimização do sistema pois os depósitos tipicamente já começam a ser observados nos primeiros minutos de processo. A distância entre a chama interna da tocha e o substrato foi o parâmetro de otimização mais complicado. Tem sido observado que a formação dos radicais metila ( $\text{CH}_3$ ), ocorrem preferencialmente a cerca de 2 mm além da chama interna da tocha. Concomitantemente nesta distância ocorre também uma concentração suficiente de hidrogênio atômico para garantir taxas de crescimento diamantífero relativamente altas. Notamos que esta distância é bastante crítica pois cerca de 0,5 mm de variação (mantendo-se o fluxo constante em 0,6 litros/min) já é suficiente para produzir filmes com bastante dispersão em suas características.

Outro fator muito importante que merece mais investigação é a limitação na possibilidade de crescimento de filmes com espessuras superiores a cerca de 120  $\mu\text{m}$  devido ao descolamento do substrato. Foram efetuados alguns experimentos com o substrato de molibdênio submetido a diferentes graus de polimento, em diferentes temperaturas e diferentes taxas de crescimento, mas o problema persistiu. Isto nos leva a crer que o problema reside na diferença do coeficiente de dilatação térmica entre os filmes de diamante e o substrato. Na medida que o filme incrementa sua espessura aumentam-se as tensões entre os grãos, cuja geometria colunar parte de núcleos com dimensões laterais nanométricas, de fácil acomodação por tensões existentes para dimensões micrométricas na superfície, de acomodação bem menor, dada a extrema dureza do material quando na forma monocristalina. Esta expansão lateral pode ser suficiente para promover o deslizamento entre o filme de diamante e o substrato, ou o seu "descolamento" físico. Este mecanismo parece ser interessante e merece maiores investigações em trabalhos futuros.

Observamos a viabilidade de obtenção de filmes com

temperaturas de crescimento, na superfície do substrato na faixa de 700°C - 1000°C. Os parâmetros que apresentamos neste trabalho podem ser definidos como delimitantes grosseiros das melhores condições para o crescimento destes filmes por esta técnica. Julgamos que com uma montagem experimental mais adequada estas condições podem ainda ser otimizadas.

#### 5 - REFERÊNCIAS

- [1] - E.P. Bundy, H.T. Hill e R.J. Wentorf, Jr.: Nature, vol. 176, 51 (1955).
- [2] - B.V. Derjaguin e D.V. Fedoseev: Sci. Am. vol. 233, 102 (1975).
- [3] - S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo e N. Setaka: Jpn J. Appl. Phys. vol. 21, L183 (1982).
- [4] - S. Matsumoto, Y. Sato e M. Tsutsumi: J. Mater. Sci. vol. 17, 3.106 (1982).
- [5] - A. Sawabe e T. Inuzuka: Appl. Phys. Lett. vol. 46, 146 (1985).
- [6] - S. Matsumoto e Y. Matsui: J Mater. Sci. vol. 18, 1785 (1983).
- [7] - F.G. Celii e J.E. Butler: Appl. Phys. Lett. vol. 54(11), 1031 (1989).
- [8] - Y. Liou, A. Inspektor, R. Weimer e R. Messier: Appl. Phys. Lett. vol. 55(7), 631 (1989).
- [9] - D.V. Fedoseev, S.P. Vnukov e B.V. Deryagin: J. Phys. Chem. vol. 50, 1645 (1976).
- [10] - N. Ohtake e M. Yoshikawa: J Electrochem. Soc. vol. 137(2), 717 (1990).
- [11] - Y. Matsui, A. Yuuki, M. Sahara e Y. Hirose: Jpn J. Appl. Phys. vol. 28(9), 1718 (1989).
- [12] - Y. Matsui, H. Yabe e Y. Hirose: Jpn J Appl. Phys. vol. 29(8), 1552 (1990).
- [13] - K.A. Snail, D.B. Oakes, J.E. Butler e L.M. Hanssen: Proc. in New Diamond Science and Technology, MRS Int. Conf., 503 (1991).
- [14] - K.E. Spear, J. Am. Cer. Soc., vol. 2(72), 171 (1989).