

## OBTENÇÃO DE DIAMANTES A BAIXA PRESSÃO ATRAVÉS DE UM EQUIPAMENTO SIMPLES

C.L. Fritzen, R. Hinrichs, L.B. Guimarães, J.A. Lisboa\*, R.P. Livi e J.A.H. da Jornada

Instituto de Física - UFRGS - 91500, Porto Alegre, RS, Brasil  
\*Dpto. de Eng. Elétrica - Escola de Engenharia - UFRGS - 90000,  
Porto Alegre, RS, Brasil

### RESUMO

A síntese de diamante por deposição química a partir da fase de vapor (Chemical Vapor Deposition, CVD) a baixas pressões é de grande interesse tecnológico por possibilitar o recobrimento de superfícies com filmes deste material. A síntese dá-se a partir de uma atmosfera ativada de metano e hidrogênio.

No presente experimento foi utilizado um equipamento simples de CVD auxiliado por filamento quente, construído a partir de componentes disponíveis no mercado nacional. A microscopia eletrônica de varredura mostrou diferentes morfologias das superfícies dos filmes de diamante para diferentes concentrações de metano. Os filmes foram caracterizados também por difração de raios-X e espalhamento Raman.

### 1. INTRODUÇÃO

O diamante reúne em si muitas propriedades, que lhe conferem significativa importância tecnológica e industrial [1,2,3]. Além da alta dureza o diamante tem a mais alta condutividade térmica (a temperatura ambiente) de todos os materiais conhecidos. É resistente à corrosão, é bom isolante elétrico, é transparente na faixa da luz visível e no infravermelho, tem baixo coeficiente de atrito e quando dopado é semicondutor [1,4].

Termodinamicamente falando, o diamante é uma forma alotrópica do carbono puro, metaestável em condições normais de temperatura e pressão e estável somente em altas pressões. Pode existir, porque retém a sua rede cristalina cúbica, devido à grande energia de ativação necessária para transformá-lo em grafite [5]. Até recentemente conhecia-se o diamante natural e o sintético (produzido em altas pressões) na forma de cristais de diversos tamanhos. Para aplicações que requerem um filme contínuo de diamante na superfície, o grande avanço chegou com a descoberta da síntese de diamante a partir da fase gasosa pelo método CVD. Através deste método podem ser obtidos filmes policristalinos contínuos de diamante, com dezenas de micra de espessura e vários centímetros de diâmetro, sobre diferentes substratos [2].

Eventualmente, o substrato pode ser removido por ataque com ácido, resultando um filme autosustentado de diamante.

O grande salto tecnológico no método de CVD para obtenção do diamante deu-se com a obtenção de altas taxas de deposição no processo, que foram conseguidas com a presença de hidrogênio atômico, obtido a partir da ativação da mistura de hidrogênio com gases carbonáceos no reator, nas proximidades do substrato. Esta ativação pode se dar através de diferentes métodos como: filamento quente [2,3,6], descarga elétrica [7], por excitação com microondas [8] ou mesmo por reações químicas em tochas de oxi-acetileno [9].

Os mecanismos de nucleação de diamante em diferentes substratos não estão bem estabelecidos. Em substratos de silício o diamante nucleia preferencialmente sobre defeitos na superfície, e a nucleação é muito aumentada quando a superfície é previamente riscada [10]. A taxa de nucleação depende também do material do substrato e da concentração de metano [4,10].

Numa etapa seguinte ocorre o crescimento dos cristais até o coalescimento, quando o filme recobre toda superfície. A partir deste momento, o crescimento dos cristais é colunar, dando uma textura peculiar ao filme [11].

No Brasil, a pesquisa em diamantes CVD iniciou com a construção de um reator de filamento quente no Laboratório de Altas Pressões do Instituto de Física da UFRGS. A aparelhagem foi montada a partir de peças fabricadas nas oficinas do Instituto e de equipamento existente no Laboratório.

Conseguiu-se reproduzir filmes policristalinos de diamante sobre silício, como os descritos na literatura [6]. Neste trabalho são descritos detalhes deste equipamento, do processo de síntese e da caracterização dos diamantes assim obtidos.

### 2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

O dispositivo experimental consta de uma câmara de vácuo, medidor de pressão absoluta, medidores de fluxo de gases, bomba de vácuo (rotativa), fontes de alimentação e medi-

dores de temperatura. A figura 1 esquematiza o aparato experimental.

A câmara é de vidro pyrex, montada sobre uma flange de aço inoxidável. O filamento é aquecido por corrente elétrica até 2100 °C. Esta temperatura é necessária para decompor parte dos gases e principalmente para produzir uma abundante atmosfera de hidrogênio atômico e ativar espécies que se condensam no substrato a uma temperatura entre 800 e 1000 °C [2]. O substrato é aquecido parcialmente pela radiação do filamento e parcialmente por uma resistência elétrica.

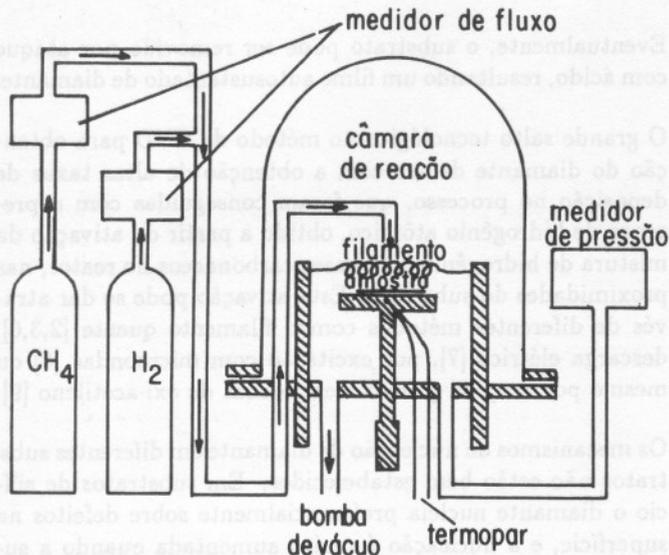


Figura 1. Dispositivo experimental.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este tipo de experiência envolve um grande número de variáveis de processo, como: preparo da superfície de deposição, fluxo dos gases, pressão na câmara, temperatura do filamento e do substrato, concentração dos gases e tempo de deposição.

Para melhorar a taxa de nucleação, os substratos utilizados foram previamente riscados manualmente com pasta de diamante e a seguir limpos com acetona no ultra-som, por aproximadamente 10 minutos.

A mistura dos gases foi feita através de dois fluxímetros (medidor de fluxo por pressão diferencial) calibrados para metano e hidrogênio.

A pressão é estabelecida, regulando a vazão de saída da câmara com uma válvula de agulha situada entre a câmara e a bomba de vácuo. Durante a deposição a pressão foi monitorada por um manômetro absoluto.

A mistura gasosa é ativada através de um filamento de tungstênio, aquecido por corrente elétrica até a temperatura desejada, monitorada por um pirômetro ótico.

Neste estudo foi variada a proporção de metano de 0,5% a 5,0% do fluxo total dos gases. O tempo de deposição não foi o mesmo para as diferentes amostras. Os demais parâmetros foram mantidos; tipicamente o fluxo foi em torno de 400 sccm ("standard cubic centimeter per minute"), a pressão em torno de 6666 Pa (50 Torr), temperatura de filamento 2100 °C e a temperatura do substrato entre 750 e 800 °C (leitura do termopar na face inferior do substrato).

### 4. RESULTADOS

Detalhes da morfologia da superfície dos filmes são reveladas nas micrografias das mesmas. As figuras 2(a) e 2(b) são do mesmo filme, porém de regiões diferentes. Na figura 2(a) pode ser observada a nucleação preferencial ao longo dos

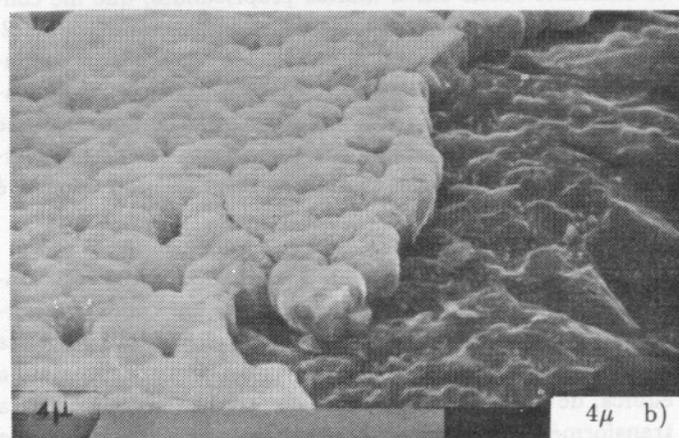
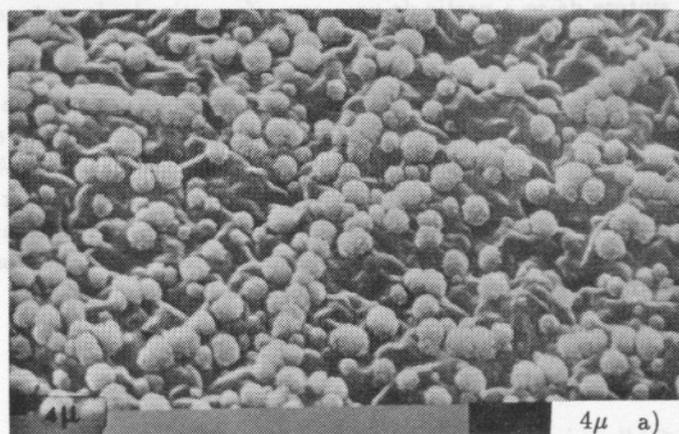


Figura 2. (a) Diamantes tipo "bola", crescidos sobre substrato de Si(111). O fluxo total de gás (5,0% de metano em hidrogênio) foi de 80 sccm e a pressão na câmara ( $p$ ) 533 Pa (4 Torr). A temperatura do filamento ( $T_f$ ) foi de 2250 °C, a temperatura do substrato ( $T_s$ ) de 800 °C e o tempo de deposição ( $t$ ) 3h; (b) Mesma amostra da figura 2 (a) mostrando uma região com filme contínuo.

riscos do substrato em uma região distante do filamento. Na figura 2(b) vê-se uma região da amostra que, na deposição ficou diretamente abaixo do filamento, em que, porém, uma parte do filme foi removida revelando o substrato de Si. A morfologia do tipo "bola" é obtida quando há excesso de metano na atmosfera da câmara.

Diminuindo a proporção de metano para 1,0% do fluxo total dos gases, ainda obtivemos um filme de diamante sem definição clara das faces cristalinas (figura 3). Quando a concentração de metano é de 0,5%, ocorre a formação de hábitos cristalinos bem definidos, como vemos na figura 4 onde se observam cristais grandes e pequenos.

Nos difratogramas de raios-X dos filmes das figuras 3 e 4 aparecem picos estreitos correspondentes aos planos cristalinos (111), (220) e (311), revelando boa cristalinidade do diamante. As distâncias interplanares obtidas no primeiro espectro são, respectivamente, 2,056 Å, 1,259 Å e 1,074 Å. No segundo espectro as distâncias obtidas foram 2,053 Å, 1,261 Å, 1,075 Å e 0,892 Å; que estão em bom acordo com as distâncias interplanares do diamante natural [12].

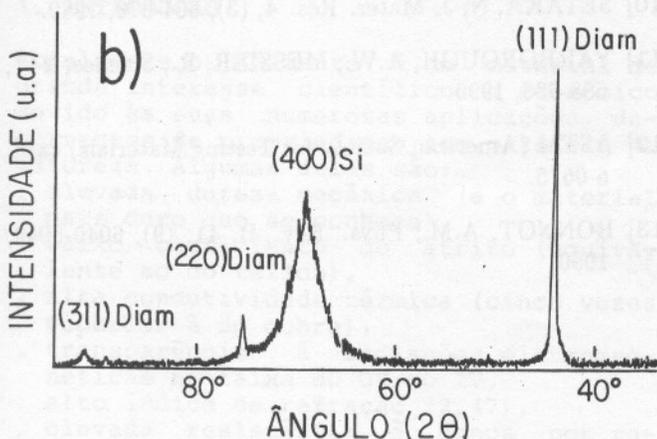
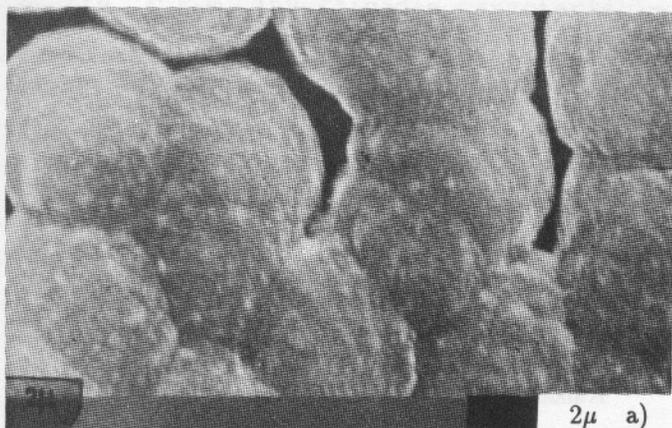


Figura 3. (a) Filme de diamante sobre substrato de Si(100). O fluxo total de gás (1,0% de metano em hidrogênio) foi de 400 sccm,  $p = 6666$  Pa (50 Torr),  $T_f = 2150$  °C,  $T_s = 770$  °C e  $t = 7,5$ h. (b) Difratograma de raios-X do filme mostrado na figura 3(a).

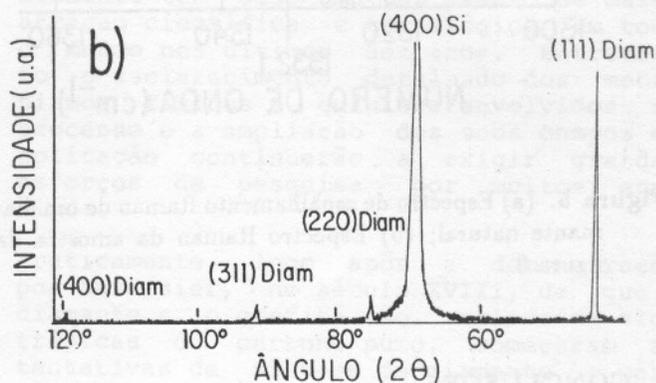
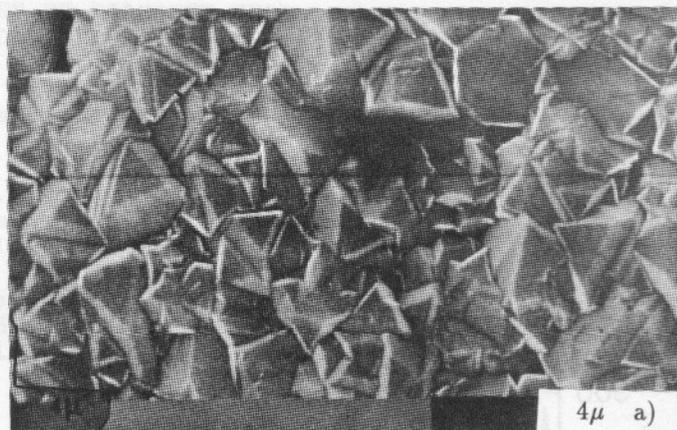


Figura 4. (a) Filme de diamante sobre Si(100). Fluxo total de gás (0,5% de metano em hidrogênio) foi de 400 sccm,  $p = 6666$  Pa (50 Torr),  $T_f = 2200$  °C,  $T_s = 740$  °C e  $t = 17$  h; (b) Difratograma de raios-X do filme mostrado na figura 4(a).

O espalhamento Raman é a técnica mais comumente utilizada para a caracterização de filmes de diamante. O espectro Raman de filmes de diamante sofre modificações dependendo do estado de cristalização dos filmes. Os picos são altos e estreitos para cristais bem facetados e, à medida que os cristais perdem as suas bordas, a linha Raman do diamante diminui em intensidade e aparecem bandas largas. Sabe-se que ocorre o deslocamento do pico do diamante devido a tensões no filme [13].

Os espectros de espalhamento Raman mostrados nas figuras 5(a) e 5(b) permitem comparar respectivamente as linhas de um diamante natural e do filme da amostra da figura 3. O diamante natural apresenta uma linha característica ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ) enquanto que o filme mostrado na figura 3 apresenta uma banda alargada, típica para filmes de diamante do tipo "bola", um pouco deslocada na direção de números de onda menores.

riscos do substrato em uma região distante do filamento. Na figura 2(b) vê-se uma região da amostra que, na deposição ficou diretamente abaixo do filamento, em que, porém, uma parte do filme foi removida revelando o substrato de Si. A morfologia do tipo "bola" é obtida quando há excesso de metano na atmosfera da câmara.

Diminuindo a proporção de metano para 1,0% do fluxo total dos gases, ainda obtivemos um filme de diamante sem definição clara das faces cristalinas (figura 3). Quando a concentração de metano é de 0,5%, ocorre a formação de hábitos cristalinos bem definidos, como vemos na figura 4 onde se observam cristais grandes e pequenos.

Nos difratogramas de raios-X dos filmes das figuras 3 e 4 aparecem picos estreitos correspondentes aos planos cristalinos (111), (220) e (311), revelando boa cristalinidade do diamante. As distâncias interplanares obtidas no primeiro espectro são, respectivamente, 2,056 Å, 1,259 Å e 1,074 Å. No segundo espectro as distâncias obtidas foram 2,053 Å, 1,261 Å, 1,075 Å e 0,892 Å; que estão em bom acordo com as distâncias interplanares do diamante natural [12].

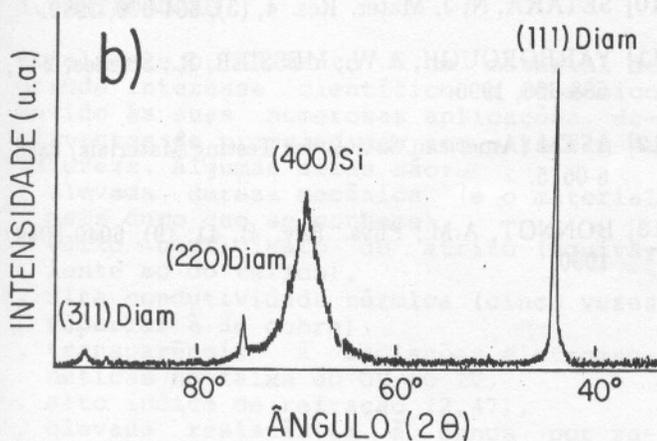
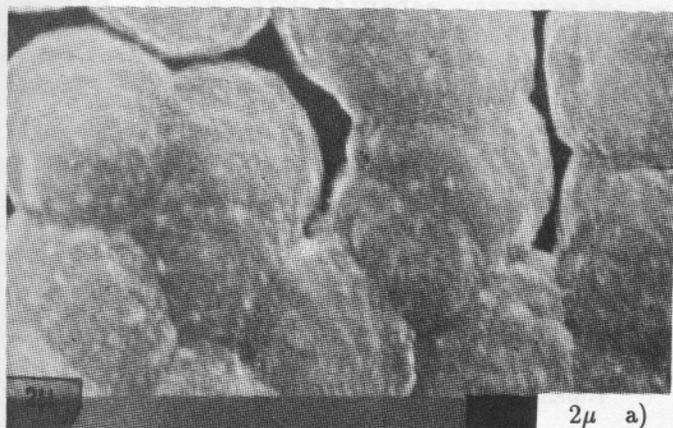


Figura 3. (a) Filme de diamante sobre substrato de Si(100). O fluxo total de gás (1,0% de metano em hidrogênio) foi de 400 sccm,  $p = 6666$  Pa (50 Torr),  $T_f = 2150$  °C,  $T_s = 770$  °C e  $t = 7,5$ h. (b) Difratograma de raios-X do filme mostrado na figura 3(a).

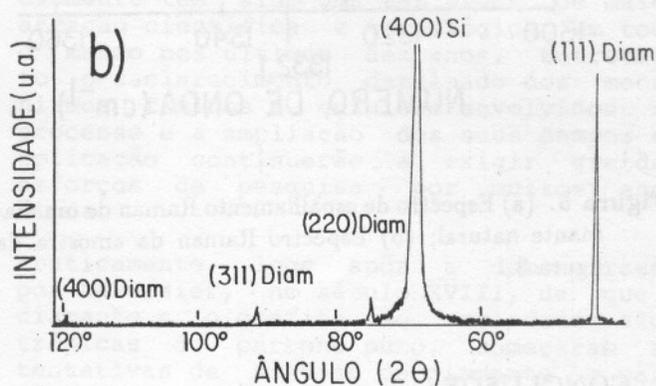
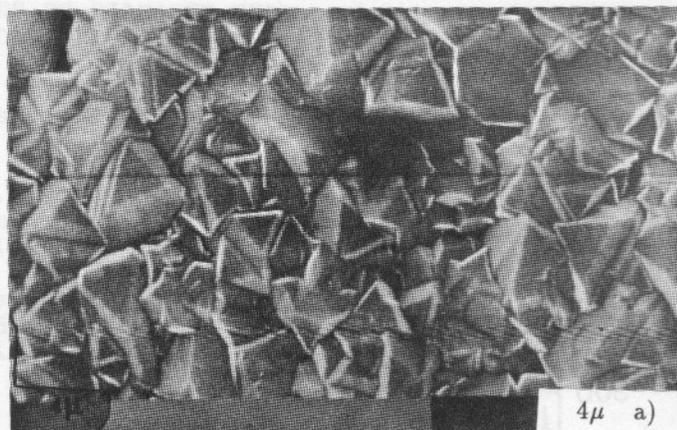


Figura 4. (a) Filme de diamante sobre Si(100). Fluxo total de gás (0,5% de metano em hidrogênio) foi de 400 sccm,  $p = 6666$  Pa (50 Torr),  $T_f = 2200$  °C,  $T_s = 740$  °C e  $t = 17$  h; (b) Difratograma de raios-X do filme mostrado na figura 4(a).

O espalhamento Raman é a técnica mais comumente utilizada para a caracterização de filmes de diamante. O espectro Raman de filmes de diamante sofre modificações dependendo do estado de cristalização dos filmes. Os picos são altos e estreitos para cristais bem facetados e, à medida que os cristais perdem as suas bordas, a linha Raman do diamante diminui em intensidade e aparecem bandas largas. Sabe-se que ocorre o deslocamento do pico do diamante devido a tensões no filme [13].

Os espectros de espalhamento Raman mostrados nas figuras 5(a) e 5(b) permitem comparar respectivamente as linhas de um diamante natural e do filme da amostra da figura 3. O diamante natural apresenta uma linha característica ( $1332$   $\text{cm}^{-1}$ ) enquanto que o filme mostrado na figura 3 apresenta uma banda alargada, típica para filmes de diamante do tipo "bola", um pouco deslocada na direção de números de onda menores.

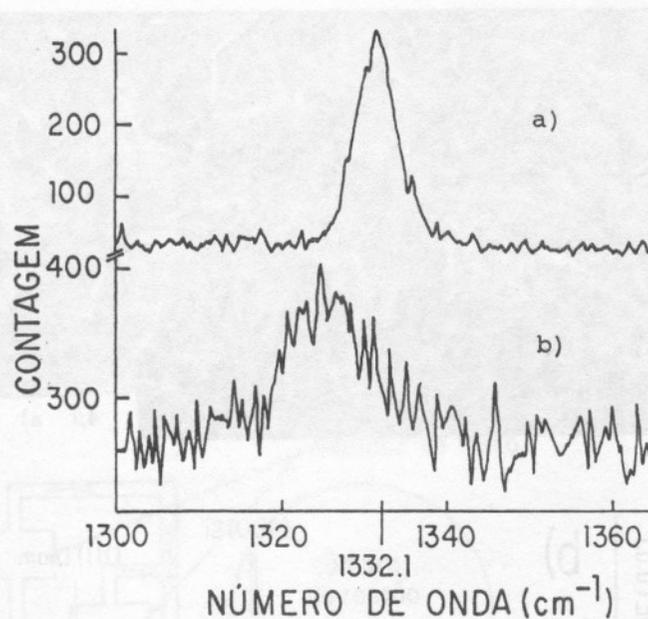


Figura 5. (a) Espectro de espalhamento Raman de um diamante natural; (b) Espectro Raman da amostra da figura 3.

### 5. CONCLUSÕES

Ficou demonstrado que, a partir de um equipamento simples construído a partir de materiais disponíveis no mercado nacional, é possível obter filmes de diamante por CVD a baixa pressão.

As micrografias dos diversos filmes de diamante mostraram uma mudança na morfologia, dependente das diferentes concentrações de metano utilizadas na obtenção das amostras.

Além de microscopia eletrônica de varredura os filmes foram caracterizados por difração de raios-X e por espalhamento Raman. No espectro de raios-X, os picos do diamante são altos e estreitos, o que indica uma boa cristalinidade. Os picos de difração correspondentes aos planos (111), (220) e (311) do diamante foram observados em ambas as amostras.

O espectro de espalhamento Raman confirma a qualidade do filme, mostrando um estado de tensão, também observado na literatura.

### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] DeVRIES, R.C.; Ann. Rev. Mater. Sci. 17, 161-187, 1987.
- [2] SPITSYN, B.V.; BOUILOV, L.L.; DERJAGUIN, B.V.; J. Crystal Growth 52, 219-226, 1981.
- [3] MATSUMOTO, S.; SATO, Y.; KAMO, M. and SETAKA, N.; Jap. J. Appl. Phys., 21, (4), L183-L185, April, 1982.
- [4] KOBASHI, K.; NISHIMURA, K.; KAWATE, Y.; HORIUCHI, T.; Phys. Rev. B, 38, (6), 4067-4084, 1988.
- [5] STRONG, H.M.; Am. J. Phys. 57, (9), 794-802, 1989.
- [6] MATSUMOTO, S.; SATO, Y.; TSUTSUMI, M. and SETAKA, N.; J. Mat. Sci., 17, 3106-3112, 1982.
- [7] AKATSUKA, F.; HIROSE, Y.; KOMAKI, K.; Jap. J. Appl. Phys., 27, (9), L1600-1602, 1988.
- [8] KAMO, M.; SATO, Y.; MATSUMOTO, S.; SETAKA, N.; J. Cryst. Growth 62, 642-644, 1983.
- [9] HIROSE Y.; First International Conference on the New Diamond Science and Technology; 38-39, Keindanren Kaikan, Tokyo, Japan, Oct 24-26 1988.
- [10] SETAKA, N.; J. Mater. Res. 4, (3), 664-670, 1989.
- [11] YARBOROUGH, A.W.; MESSIER, R.; Science, 247, 688-696, 1990.
- [12] ASTM (American Society for Testing Materials) card. 6-0675.
- [13] BONNOT, A.M.; Phys. Rev. B, 41, (9), 6040-6049, 1990.