

CRESCIMENTO DE FILMES DE DIAMANTE PELA  
DEPOSIÇÃO QUÍMICA A PARTIR DA FASE VAPOR DE  $CF_4:CH_4:H_2$

Vladimir J. T. Airoidi  
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE  
São José dos Campos - SP

Bernardo N. Nobrega  
Coordenadoria Para Projetos Especiais - COPESP  
São Paulo - SP

Vitor Baranauskas  
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP  
São Paulo - SP

RESUMO:

Neste trabalho são apresentados estudos experimentais sobre crescimento de filmes finos de diamante em substratos de silício (100) utilizando a técnica de Deposição Química a partir da Fase Vapor (do inglês, CVD) assistida por filamento quente. Foram investigadas características de filmes obtidos a partir de misturas de gases precursores  $CH_4:H_2$ , com e sem adições de  $CF_4$ . Nos filmes obtidos com a mistura halogenada, notou-se uma maior uniformidade de tamanho dos cristais de diamante e uma redução na concentração de impurezas de grafite. Essas melhorias são analisadas com base em um mecanismo proposto para crescimento do diamante. A caracterização dos filmes foi feita através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Espectroscopia por Espalhamento Raman (ER).

1. INTRODUÇÃO

Atualmente o diamante é um material de grande interesse científico e econômico devido às suas numerosas aplicações, decorrentes de propriedades sem paralelo na natureza. Algumas delas são:

- elevada dureza mecânica (é o material mais duro que se conhece),
- baixo coeficiente de atrito (equivalente ao do teflon),
- alta condutividade térmica (cinco vezes superior à do cobre),
- transparência à radiações eletromagnéticas na faixa do UV ao IV,
- alto índice de refração (2,47),
- elevada resistência à danos por radiações cósmicas e nucleares,
- alta resistência à ataques químicos em ambientes oxidantes (até  $800^\circ C$ ) e não oxidantes (até cerca de  $1400^\circ C$ ),
- alta mobilidade de elétrons e lacunas,
- presta-se bem à dopagem com diversos elementos para produção de semi-condutores.

O crescimento artificial de filmes de diamante tem sido uma das áreas de maior atração científica e tecnológica em todo o mundo nos últimos dez anos. Entretanto o esclarecimento detalhado dos mecanismos físicos e químicos envolvidos no processo e a ampliação dos seus campos de aplicação continuarão a exigir grandes esforços de pesquisa por muitos anos ainda.

Praticamente, logo após a demonstração por Lavoisier, no século XVIII, de que o diamante e o grafite são variedades alotrópicas do carbono puro, começaram as tentativas de síntese de diamante a partir de grafite. Entretanto, por mais de um século essas tentativas foram frustradas pois a transformação direta de grafite em diamante requer elevadas pressões (da ordem de 500 Kbar) e altas temperaturas. Somente em 1953 e 1954 [1], pesquisadores da ASEA (Suécia) e da General Electric (EUA) conseguiram sintetizar diamante em câmaras recentemente desenvolvidas, nas quais se alcançavam pressões em torno de 100 Kbar. Mesmo assim, para compensar a diferença entre as pressões máximas obtidas (100 Kbar) e as pressões necessárias para síntese (500 Kbar), foi preciso adicionar ao pó de grafite alguns metais como ferro, níquel, manganês e outros. A solidificação dessas misturas heterogêneas permitiu síntese do diamante através de processos auxiliares. Porém, os diamantes sintéticos obtidos por esses métodos apresentaram muitos defeitos estruturais e diversos contaminantes. Ainda hoje, os diamantes sintéticos produzidos com altas pressões e temperaturas - conhecidos como diamantes industriais - apresentam contaminantes e propriedades inferiores às dos cristais naturais. São, contudo, empregados em ferramentas de corte e em abrasivos; sem eles, é impossível a perfuração de rochas para extração de petróleo ou o corte econômico de lingotes metálicos na indústria siderúrgica.

Coincidentemente, em 1954 também foram publicadas as primeiras pesquisas de formação de diamante a partir de misturas gasosas em baixas pressões (1 bar) e baixas temperaturas, através de processos CVD [2]. Entretanto, as taxas de crescimento de diamantes obtidas nesses primeiros trabalhos eram muito pequenas comparadas às taxas obtidas nos métodos com altas pressões e temperaturas. Assim, as técnicas CVD foram praticamente abandonadas e os métodos de síntese de diamantes industriais, apesar de caros, prosperaram a ponto de responderem por praticamente toda a produção mundial de diamante artificial, até recentemente.

Os primeiros aumentos mensuráveis nas taxas de crescimento de diamantes CVD foram obtidos utilizando-se pirólise de gases contendo carbono. Mesmo assim, a taxa de crescimento foi de apenas 0,001 micrometro/h e o diamante obtido era muito impuro. Outros métodos CVD pesquisados empregaram misturas supersaturadas com carbono [3]. Entretanto, somente na segunda metade da década de 70, pesquisadores russos introduziram o uso de hidrogênio como meio "ativador" e conseguiram melhorias significativas tanto nas taxas de crescimento como na qualidade dos diamantes CVD [4]. Em 1982, Matsumoto e colaboradores [5,6] divulgaram a obtenção de taxas da ordem de até 0,5 micrometro/h, através do emprego de misturas gasosas de hidrocarbonetos supersaturados com hidrogênio. A partir de então, multiplicaram-se os grupos de pesquisa em todo o mundo e apareceram novos métodos de crescimento de diamante CVD. Atualmente os principais processos são:

- . CVD assistido por filamento quente [5,6],
- . plasma-CVD por micro-ondas [7],
- . CVD assistido por chamas de acetileno e hidrogênio [8],
- . plasma-CVD por "arc jet" [9],
- . CVD por decomposição térmica com irradiação [10],
- . CVD por descargas elétricas em gases [11],
- . CVD por reações com transporte químico [4], e
- . CVD por ativação de radiação LASER [12].

Todos esses métodos têm sido empregados com variados graus de sucesso na obtenção de diamantes CVD. Diversas condições operacionais têm sido exploradas, abrangendo tipos diferentes de substratos, de formas de preparação, de misturas e concentrações de gases (principalmente  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  e  $\text{C}_2\text{H}_2:\text{H}_2$ ), temperaturas e outros parâmetros. Apesar desses intensos esforços de pesquisa, incluindo numerosos modelos teóricos já desenvolvidos [13-

21], nenhum trabalho ou método divulgado até hoje conseguiu esclarecer, de forma completa e satisfatória, todos os mecanismos e fatores envolvidos no crescimento de diamantes CVD. Contudo, a relevância das variáveis relativas à atmosfera gasosa usada (tais como composição da mistura, pressão, vazão e outras) tem sido documentada em numerosas publicações [2-5,22].

Este trabalho, portanto, teve por objetivo investigar características do crescimento de filmes de diamante em atmosferas gasosas contendo adições de um composto halogenado, o  $\text{CF}_4$ .

## 2. EXPERIMENTOS

Foi adotado o método CVD assistido por filamento quente. Este processo apresenta vantagens do ponto de vista científico, permitindo a caracterização "in situ" das fases gasosas atuantes [23-26] e maiores facilidades no modelamento teórico [20,21,27,28]. Além disso, é muito indicado para aplicações tecnológicas [29], não só por empregar equipamentos e instalações de baixo custo, como também por permitir fácil industrialização em grandes escalas de produção.

Na figura 1 está esquematizada a montagem experimental usada.

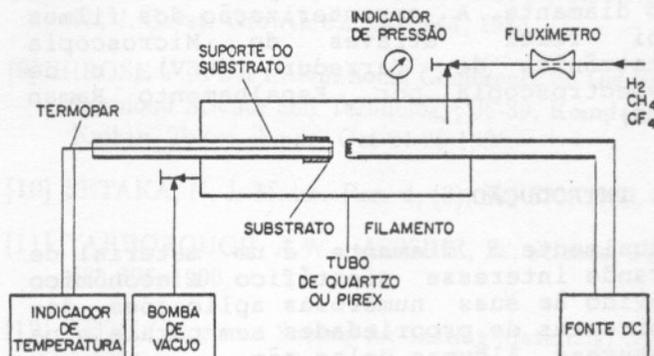


Fig.1 - Diagrama da montagem do método CVD assistido por filamento quente.

Tipicamente, as condições de crescimento dos filmes de diamante foram as seguintes:

- . substrato : silício (100) -10x10x0,5mm
- . preparação : polimento com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1,0 micrometro)
- . temperatura do substrato : 800-850°C
- . filamento : fio de tungstênio (0,2mm)
- . temperatura do filamento : 2200°C
- . distância filamento/substrato : 5-7mm
- . gases precursores :  $\text{CH}_4$  (0,7% vol.),  $\text{CF}_4$  (0-0,7% vol) e  $\text{H}_2$  (balanço)
- . pressão total : 50-60 mbar
- . fluxo total : 80 sccm
- . duração : 2-3h

### 3. RESULTADOS

Nas condições descritas, foram obtidos cristais e filmes de diamante com cerca de 3-10 micrometros de espessura. Foram caracterizados através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Raman (ER).

#### 3.1 Caracterização por MEV

As variações morfológicas dos depósitos de diamante em função da distância entre o filamento aquecido e alguns pontos nas superfícies dos substratos foram registrados por MEV.

Na figura 2 estão ilustradas áreas de uma amostra com diamante obtido a partir de uma mistura gasosa sem halogênio; apenas 0,7% CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>.

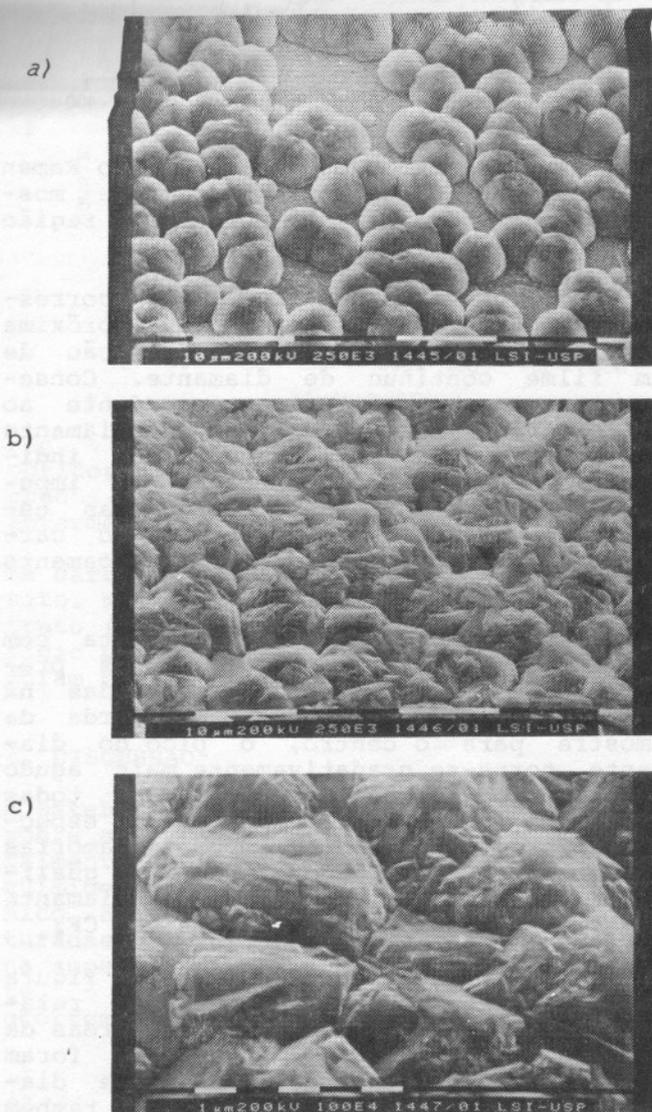


Fig. 2 - Morfologia de depósitos de diamante em substrato de silício obtidos a partir de 0,7% CH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>; a) borda; b) centro; c) detalhe da fig. 2-b.

Nota-se que na área afastada do filamento (fig.2a), houve a formação de grãos com estruturas arredondadas e espaçadas, do tipo "diamond-like". Sugere-se que, nessas regiões da amostra, as condições foram desfavoráveis para o crescimento de filmes contínuos, de boa qualidade. Provavelmente, a temperatura local foi menor que a desejada e as concentrações de gases precursores também devem ter variado. Na região central da amostra próxima ao filamento, obteve-se diamante policristalino em filme contínuo de pequenos cristais, com facetas mal definidas (figs. 2b e 2c). As figuras 3 e 4 apresentam áreas de uma outra amostra de silício com diamante obtido a partir de precursores com halogênio, isto é, 0,7% CH<sub>3</sub> : 0,3% CF<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>. Observase que tanto nas bordas como na região central da amostra, formouse um filme com cristais de tamanhos mais uniformes e morfologia de facetas bem definidas.

#### 3.2 Caracterização por EER

A espectroscopia por espalhamento Raman permite a avaliação da qualidade dos depósitos obtidos, identificando a presença de grafite, carbono amorfo e outras fases. O pico de espalhamento correspondente ao diamante puro é relativamente estreito, centrado em 1332 cm<sup>-1</sup>. Bandas espectrais largas, em torno de 1550 cm<sup>-1</sup>, são associadas ao grafite e a carbono amorfo. O pico relativo ao silício aparece em 515 cm<sup>-1</sup>. A resolução espacial do espectrômetro usado é de 10 micrometros.

A figura 5 apresenta espectros de EER típicos dos depósitos de diamante obtidos a partir de gases sem halogênio, correspondentes às figuras 2a e 2b. O espectro registrado na borda da amostra que apresentou estruturas "diamond-like" espaçadas, é visto na figura 5a. Nota-se que a linha do diamante, em torno de 1332 cm<sup>-1</sup>, está alargada; isto é atribuído à presença de SiC cujo pico de espalhamento está em 1350 cm<sup>-1</sup>. Também estão bem aparentes as bandas espectrais relativas ao grafite e a formas amorfas de carbono, na região em torno de 1550 cm<sup>-1</sup>. Entretanto, apesar das estruturas "diamond-like" não cobrirem toda a superfície das bordas do substrato, não se observa o pico do silício em 515 cm<sup>-1</sup>. Este dado sugere que o substrato foi recoberto por camadas de carbetos (ou de alguma outra fase) nos estágios iniciais do processo de crescimento. Sobre estas camadas, formaram-se as estruturas "diamond-like".

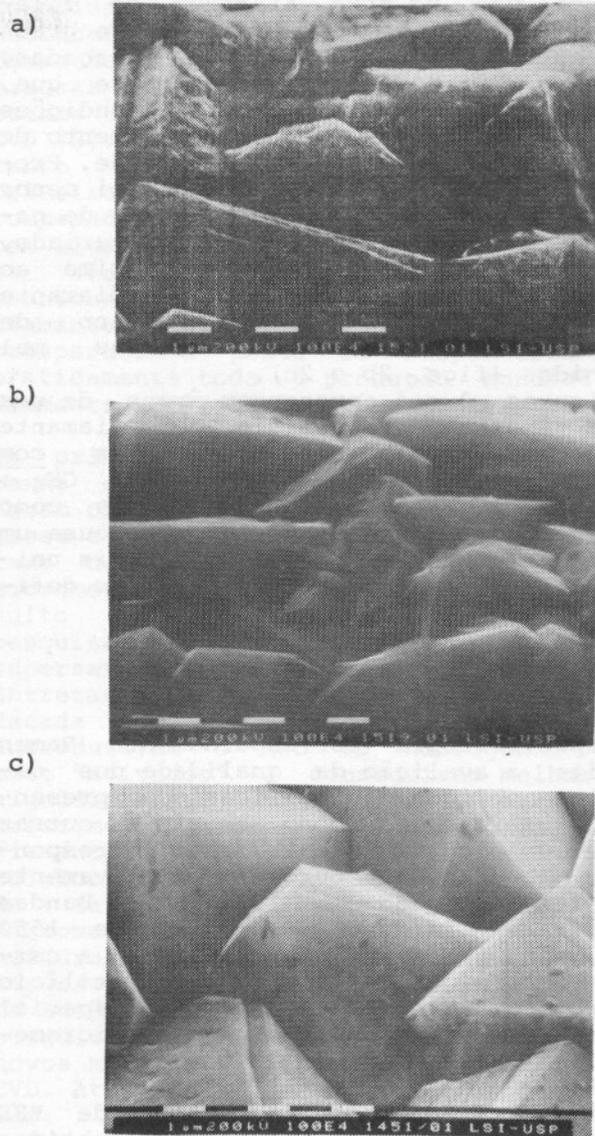


Fig. 3 - Morfologia de depósitos de diamante em substrato de silício obtidos a partir de 0,7% CH<sub>3</sub> : 0,3% CF<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>; a) borda inferior; b) borda superior; c) centro.

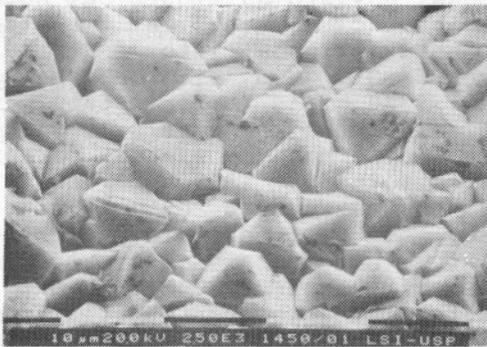


Fig. 4 - Morfologia do filme de diamante na região central da amostra da fig. 3, mostrando a uniformidade de tamanho dos cristais.

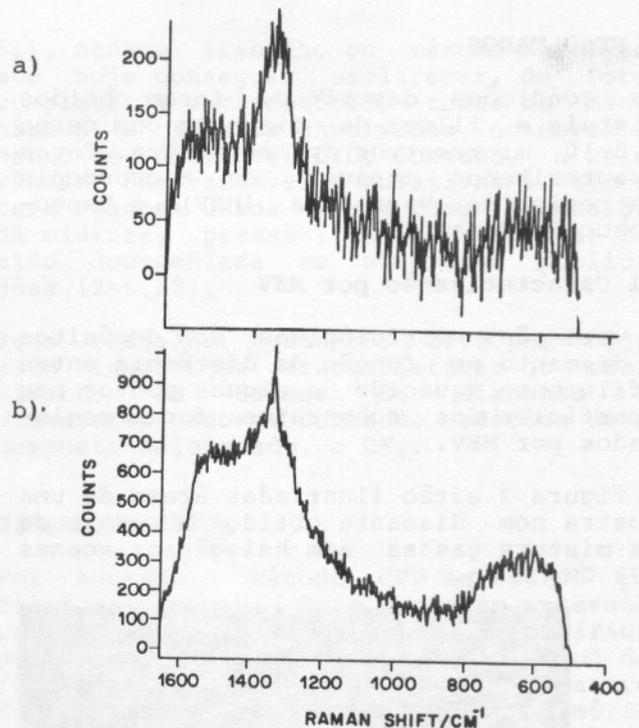


Fig. 5 - Espectros de espalhamento Raman obtidos dos depósitos de diamante mostrados na fig. 2; a) borda; b) região central.

O espectro visto na figura 5b corresponde à área central da amostra, próxima ao filamento e onde houve a formação de um filme contínuo de diamante. Consequentemente, o pico correspondente ao silício não aparece. A linha do diamante em 1332 cm<sup>-1</sup> é mais pronunciada, indicando uma menor concentração de impurezas (SiC). Entretanto, as bandas espectrais relativas ao grafite e ao carbono amorfo permanecem praticamente inalteradas em relação à figura 5a.

Espectros EER da amostra recoberta com diamante obtido a partir de gases precursores com CF<sub>4</sub> estão mostradas na figura 6. Observa-se que, da borda da amostra para o centro, o pico do diamante torna-se gradativamente mais agudo e pronunciado. Nota-se também, em todas as áreas, a ausência das faixas espectrais do grafite e das impurezas amorfas de carbono. Estes dados revelam a qualidade superior dos depósitos de diamante crescidos com gases precursores com CF<sub>4</sub>.

Outra observação significativa na figura 6a, é a presença marcante do pico relativo ao silício. Revela que nas bordas da amostra, houve regiões que não foram totalmente cobertas pelo filme de diamante. Entretanto, essas áreas também ficaram livres de camadas intermediárias

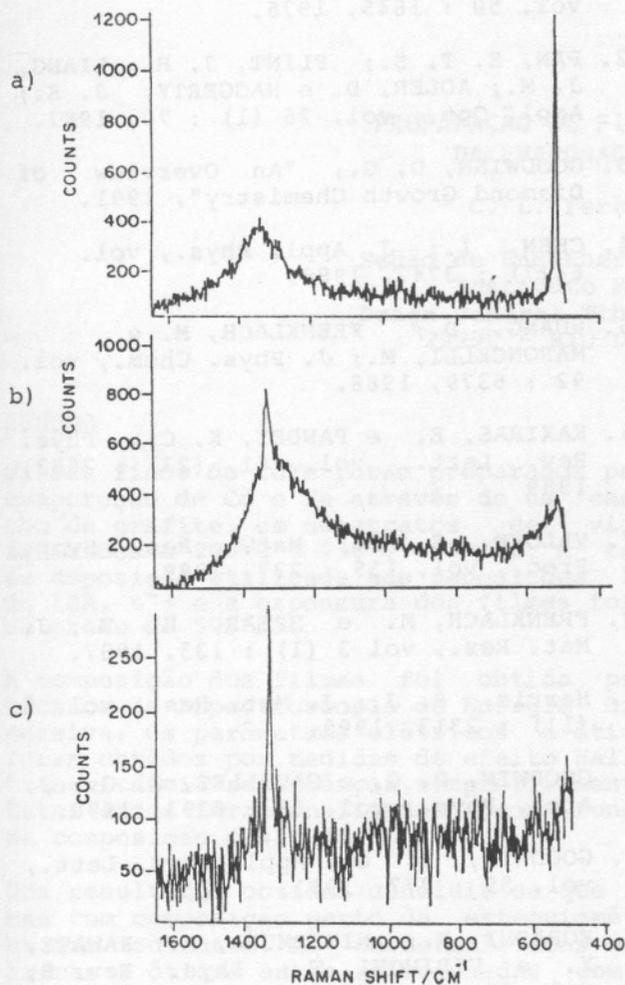


Fig. 6 - Espectros de espalhamento Raman obtidos dos depósitos de diamante mostrados na fig. 3; a) borda; b) região intermediária; c) região central.

de carbetos ou de qualquer outro depósito. Nas regiões mais centrais do substrato (figuras 6b e 6c), os picos do silício e, portanto, as áreas sem diamante foram bem menores ou inexistentes.

4. DISCUSSÃO

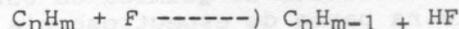
A estabilização de depósitos de diamante sobre substratos em processos CVD é geralmente aceita como resultado do ataque químico do hidrogênio (em estado atômico, ativado e em quantidades supersaturadas) à formas precursoras adsorvidas na superfície da amostra (principalmente, o radical metil). Postula-se que ocorrem reações de dehidrogenação do tipo



e removem outras fases da superfície do substrato, criando condições para o crescimento estável do diamante.

Neste trabalho, propõe-se um mecanismo no qual a adição de pequenas quantidades de CF<sub>4</sub> às misturas de gases CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub> estimula a seguinte sequência:

- . fluor monoatômico é liberado pela decomposição do CF<sub>4</sub> no filamento aquecido;
- . transportado para a superfície do substrato a temperaturas mais baixas, o fluor atômico participa diretamente dos processos de ataque químico e de hidrogenação dos compostos adsorvidos no substrato, através de reações do tipo:



Visto que as ligações químicas F-H são cerca de 20% mais fortes que as ligações C-F e C-H, é de se esperar que as reações de dehidrogenação com fluor sejam mais eficazes que as reações com hidrogênio, propiciando a formação de diamante mais puro, com taxas de crescimento mais elevadas.

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho são consistentes com o mecanismo proposto. Na amostra com diamante obtido a partir de precursores sem CF<sub>4</sub> (figuras 2 e 5), houve a formação de depósitos mais impuros, com estruturas "diamond-like" nas bordas e a provável formação de camadas intermediárias de SiC. Na amostra tratada com gases halogenados (figuras 3, 4 e 6), a presença do fluor promoveu o crescimento de diamante mais puro, com granulometria mais uniforme, de cristais bem definidos e sem a formação de depósitos intermediários. São dados indicativos da maior eficiência do fluor na eliminação de impurezas.

5. CONCLUSÃO

Foi possível o crescimento de filmes de diamante em substratos de Si (100), utilizando a técnica CVD assistida por filamento quente, com misturas de gases precursores CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> com e sem adições de CF<sub>4</sub>. As análises e caracterizações com MEV e EER mostraram a melhor qualidade (pureza e uniformidade morfológica) dos filmes obtidos com CF<sub>4</sub>. No substrato tratado sem CF<sub>4</sub>, houve a provável formação de depósitos intermediários de SiC, sobre os quais cresceram os cristais de diamante. A exata caracterização dessas camadas intermediárias requer investigações complementares.

Os resultados obtidos são consistentes com o mecanismo proposto para a ação do fluor no crescimento do diamante. De acordo com esse modelo, átomos de fluor, liberados pela decomposição molecular do CF<sub>4</sub> no filamento aquecido, são transportadas para o substrato e atacam qui-

micamente os compostos adsorvidos na superfície. Dessa forma, aumentam a eficiência das reações de dehidrogenação do substrato, eliminando impurezas e favorecendo o crescimento de diamante mais puro, em taxas mais elevadas.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao MSc. Irajá Bandeira do Laboratório Associado de Sensores do INPE, pelo auxílio com equipamentos e infraestrutura fornecidos; ao Dr. Joel do Instituto de Química da USP, pelo auxílio na parte de espectroscopia Raman; ao Sr. Wellington do LSI da USP, pelo auxílio na parte de microscopia eletrônica e ao técnico Sérgio Furtado do INPE, pelo auxílio em laboratório. Parte do suporte financeiro para realização deste trabalho foi fornecida pelo CNPq.

#### 7. BIBLIOGRAFIA

1. BUNDY, E. P.; HILL, H. T. e WENTOF, R. J., Jr.; Nature, vol. 176: 51, 1955.
2. ANGUS, J. C. e HAYMAN, C. C.; Science, vol. 241: 913, 1988.
3. FEDOSEEV, D. V.; DERYAGIN, B. V.; VARSHANKAYA, I. G.; LAVRENTYEV, A. V. e MATVEEV, V. V.; Sov. Phys. JETP, vol. 53 (1) : 210, 1981.
4. SPITSYN, B. V.; BOVILOV, L. L. e DERYAGIN, B. V.; J. Cryst. Growth, vol. 52 : 519, 1981.
5. MATSUMOTO, S.; SATO, Y.; TSUTSUMI, M. e SETAKA, N.; J. Mat. Science, vol. 17 : 3106, 1982.
6. MATSUMOTO, S. e MATSUI, Y.; J. Mat. Science, vol. 18 : 1785, 1983.
7. LIOU, Y.; INSPEKTOR, A.; WEIMER, R. e MESSIER, R.; Appl. Phys. Lett., vol. 55(7) : 631, 1989.
8. RAVI, K. V.; KOCH, C. A.; HU, H. S. e JOSHI, A.; J. Mat. Res., vol. 5 : 2356, 1990.
9. OHTAKE, N. e YOSHIKAWA, M.; J. Electrochem. Soc., vol. 137 (2) : 717, 1990.
10. DERYAGIN, B. V.; FEDOSEEV, D. V.; LUKYANOVICH, V. M.; SPITSYN, B. V. e LAVRENTYEV, A. V.; J. Cryst. Growth, vol. 2 : 380, 1968.
11. EDOSEEV, D. V.; VNUKOV, S. P. e DERYAGIN, B. V.; J. Phys. Chem., vol. 50 : 1645, 1976.
12. PAN, E. T. S.; FLINT, J. H.; LIANG, J. M.; ADLER, D. e HAGGERTY, J. S.; Appl. Opt., vol. 26 (1) : 70, 1987.
13. GOODWIN, D. G.; "An Overview of Diamond Growth Chemistry", 1991.
14. CHEN, I.; J. Appl. Phys., vol. 64(7) ; 3742, 1988.
15. HUANG, D.; FRENKLACH, M. e MARONCELLI, M.; J. Phys. Chem., vol. 92 : 6379, 1988.
16. KAXIRAS, E. e PANDEY, K. C.; Phys. Rev. Lett., vol. 61 (23) : 2693, 1989
17. VALONE, S. M.; Mat. Res. Symp. Proc., vol. 155 : 227, 1989.
18. FRENKLACH, M. e SPEAR, K. E.; J. Mat. Res., vol 3 (1) : 133, 1987.
19. Harris, S. J.; J. Mat. Res., vol. 5 (11) : 2313, 1990.
20. GOODWIN, D. G. e GAVILLET, G. G.; J. Appl. Phys., vol. 68 : 6393, 1990.
21. GOODWIN, D. G.; Appl. Phys. Lett., vol. 59 : 277, 1991.
22. KOBASHI, K.; NISHIMURA, K.; KAWATE, Y. e HIRIUCHI, T.; Phys. Rev. B, vol. 38 (6) : 4067, 1988.
23. BELTON, D. N.; HARRIS, S. J.; SCHMIEG, S. J.; WEINER, A. M. e PERRY, T. A.; Appl. Phys. Lett., vol. 54(5) : 416, 1989.
24. CELLI, F. G. e BUTTER, J. E.; Appl. Phys. Lett., vol. 54 (11) : 1031, 1989.
25. CHEN, K. H.; HANG, M. C.; PENNEY, C. M. e BANHOLZER, W. F.; a ser publicado.
26. CHU, C. J.; DEVELYN, M. P.; HANGE, R. H. e MARGRAVE, J. L.; submetido ao J. Appl. Phys.
27. FRENKLACH, M.; J. Appl. Phys., vol. 65 (12) : 514, 1990.
28. HSU, W. L.; ECS - Washington, D. C, Maio : 5-10, 1991.
29. SCHAFFER, L.; SATTLER, M. e KLAGES, C. P.; em "Applications of Diamond Films and Related Materials"; ed Tzeng, Y.; Yposhikawa, M. Feldman, A.; Elsevier Science Pub. B. V., 1991.