

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOCRISTALINOS DE DIAMANTE-CVD

H. Brazolin*; A.F. Azevedo; N.G. Ferreira

INPE, Laboratório Associado de Sensores e Materiais, Av. dos Astronautas, 1.758, 12245-970, São José dos Campos, SP

Recebido: 21 de Agosto, 2005; Revisado: 22 de Setembro, 2006

Palavras-chave: diamante nanocristalino, filmes finos, microestrutura.

RESUMO

Neste trabalho foi enfatizado o resultado preliminar da obtenção e caracterização de filmes nanocristalino de diamante – CVD sobre o silício. Os filmes foram obtidos utilizando um reator de deposição química de vapor assistido por filamento quente (HFCVD). Durante o processo de deposição, a temperatura do filamento e do substrato e, a variação da concentração de argônio na mistura gasosa foi estudada com o objetivo de avaliar os seus efeitos na qualidade e morfologia dos filmes. Os resultados mostraram que o uso de 80 e 90% vol. de argônio resultaram em filmes com características nanocristalinas avaliadas pela espectroscopia Raman, e tamanho de grãos na ordem de 90 nm observados pela microscopia eletrônica de varredura.

ABSTRACT

In this work, nanocrystalline diamond (NCD) films were grown on silicon substrates using HFCVD deposition reactor. It was studied the temperature of filament and substrate and, the ratio of argon concentration in reactant gas as the goal to evaluate the quality and morphology of films. The results showed that films grown with 80 and 90 vol.% of argon presented nanocrystalline characteristic evaluated by Raman spectroscopy and, grains size around 90 nm were observed by scanning electronic microscopy.

1. INTRODUÇÃO

A síntese dos filmes de diamante nanocristalino é o resultado de um novo crescimento e mecanismo de nucleação¹, que envolve a inserção do C₂, o dímero –C≡C–, nas ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio, resultando em taxas de nucleação da ordem de 10¹⁰ cm²/s. Pelo ajuste da relação de um gás nobre/hidrogênio na mistura gasosa, uma transição contínua do tamanho dos grãos de micro para nanocristalino pode ser alcançada. Gruen¹ observou que quando o tamanho dos grãos de diamante é reduzido para a escala nanométrica, a porcentagem de átomos de carbono localizada nos contornos dos grãos aumenta drasticamente. Sendo assim, ele conclui que o contorno dos grãos tem uma profunda influência nas propriedades mecânicas e elétricas dos filmes de diamante nanocristalino. A natureza dos contornos

dos grãos, com ligações π, fornece propriedades com características únicas aos filmes de diamante nanocristalino. Claramente, a grandeza dos efeitos nestas propriedades está diretamente relacionada à fração de átomos de carbono presentes nos contornos dos grãos.

Vários experimentos e trabalhos teóricos têm sido feitos com o objetivo de compreender os mecanismos de crescimento de filmes de diamante a partir de misturas gasosas contendo metano e hidrogênio, onde os principais precursores são o radical metil (CH₃•)^{2,3,4} e o acetileno (C₂H₂)^{5,6}. Com a adição do argônio à estas misturas gasosas, surge a predominância do C₂, uma espécie química altamente reativa resultante da sublimação do grafite e que passa a ser considerada como possível precursor para a formação dos filmes nanocristalinos¹.

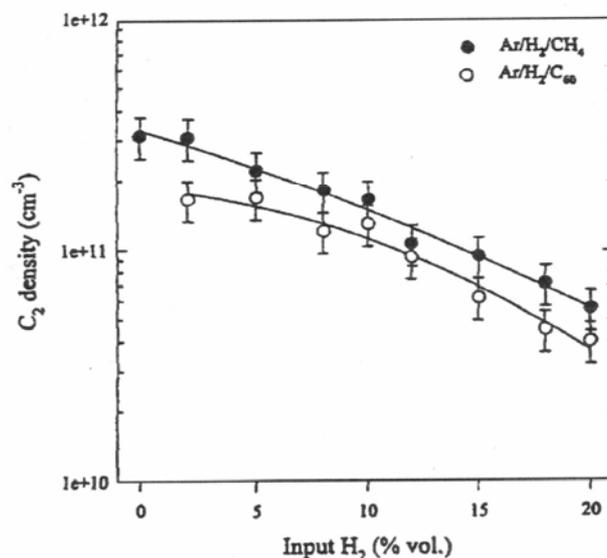


Figura 1 - Densidade de C₂ numa mistura gasosa de CH₄/H₂/Ar em função da concentração de H₂¹.

Alguns critérios que podem ser considerados na avaliação de filmes de diamantes nanocristalinos são¹:

- ausência de fases não-diamante (<5% Pureza);
- especificação das faixas do tamanho dos grãos (baixa 3-15 nm; média: 17-75nm e alta: 73-375µm tamanho do cristal);

* hbrazolin@yahoo.com.br

- grãos nanocristalinos em espessuras maiores que $3\mu\text{m}$ e preferencialmente menores que $30\mu\text{m}$ (espessura do filme);
- orientação do grão para maximizar as ligações π entre os contornos dos grãos (orientação);

As possíveis aplicações envolvendo a nanotecnologia representam um novo desafio que compreende as áreas da física, química, biologia, engenharia e farmácia. E, devido ao seu desenvolvimento recente, possui um enorme potencial de impacto científico, tecnológico e econômico. Neste campo, os filmes de diamante nanocristalino têm grande destaque para aplicações eletroquímicas e aeroespaciais.

Os estudos compreendendo a aplicação eletroquímica dos filmes de diamante nanocristalino mostram que eles são muito ativos com o sobre potencial menor do que o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) para vários sistemas redox; possuem uma faixa de potencial de trabalho em torno de 2,5 V em meio KCl; e, uma capacitância interfacial seis vezes maior que o eletrodo de DDB^{10,11}. Quando estes filmes de diamante nanocristalino são dopados, no caso com 10ppm de B_2H_6 , eles também exibem uma ampla janela de potencial, baixa corrente de fundo e boa resposta eletroquímica para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{+2/+3}$ e $\text{IrCl}_6^{-2/-3}$ ¹². Além de resultados bem compatíveis com os eletrodos comerciais dopados com boro (Condias e Sumitomo)¹³

Quanto às aplicações aeroespaciais, as altas taxas de nucleação do diamante nanocristalino conduzem a uma superfície uniforme com grãos bem pequenos e que exibem um coeficiente de fricção menor do que os filmes microcristalinos¹⁷⁻²¹. Esta redução de tamanho dos grãos contribui em uma diminuição do atrito e do desgaste entre as superfícies recobertas por estes filmes nanocristalinos, além de uma melhora na resistência e durabilidade do conjunto filme substrato.

Neste trabalho serão mostrados os resultados iniciais da obtenção e caracterização de filmes nanocristalinos de diamante CVD sobre o silício com o objetivo de avaliar os seus efeitos na qualidade de formação dos filmes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes de diamante nanocristalino foram crescidos através da deposição química a partir da fase de vapor assistido por filamento quente, usando 1,5% em volume de metano (CH_4) diluído em uma mistura de hidrogênio + argônio ($\text{H}_2 + \text{Ar}$) a uma pressão de 50 torr. O reator utilizado nos experimentos está esquematizado na Figura 2.

O substrato utilizado foi o silício polido tipo p com uma área de $10 \times 10 \text{mm}^2$. Todas as amostras foram preparadas pela técnica convencional de banho de ultrassom, que consiste na imersão da amostra na solução contendo pó de diamante $0,25\mu\text{m}$ e solvente hexano por uma hora. Em seguida, faz-se uma limpeza com acetona por 5 min e água destilada por 5 min.

A seguir serão descritos os resultados, quanto ao estudo da temperatura do filamento e do substrato e, os efeitos da variação da concentração de argônio durante os experimentos.

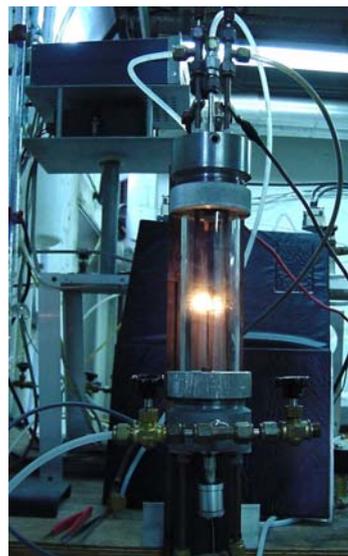


Figura 2 - Fotografia do reator de filamento quente

3. EXPERIMENTO E RESULTADOS OBTIDOS

3.1. TEMPERATURA DO FILAMENTO E DO SUBSTRATO

As variações que podem acontecer na morfologia dos filmes de diamante em função da variação da concentração de argônio já foram amplamente discutidas na literatura^{1,7,8,23}. Entretanto, quando se trata de crescimento utilizando filamento quente mais um parâmetro precisa ser considerado, a temperatura do filamento. Sabe-se que em métodos de ativação, como é o caso do filamento quente, as dissociações do hidrogênio e dos hidrocarbonetos ocorrem em temperaturas superiores à temperatura de deposição do filme de diamante. Por isso que os processos de dissociação (região do filamento) e deposição no substrato são separadas por uma distância. As espécies reativas geradas na região de dissociação são transportadas para a deposição, havendo uma considerável redução de sua temperatura até a região de sua deposição. Este alto gradiente térmico é obtido se a distância entre as regiões de dissociação e deposição for pequena, por isso, não foram feitos estudos em distâncias maiores que 4mm. Nos estudos sobre a ativação e a temperatura do filamento, as espécies ativas durante o crescimento foram sempre feitos considerando a mistura gasosa CH_4 ou C_2H_2 e H_2 ^{24,25,26}

As condições adotadas nestes experimentos foram 1,5% vol. de CH_4 em uma mistura de H_2 e Ar, $d_{\text{fil}}=4\text{mm}$; temperatura do filamento em torno de 2100°C e $P=50$ torr. Iniciaram-se os experimentos com uma concentração de argônio de 60% e que sucessivamente foi aumentada. A primeira observação foi com relação à corrente aplicada para o aquecimento do filamento. À medida que a concentração de argônio aumentava menos corrente era necessária para que o filamento atingisse a temperatura de 2100°C , conforme mostrado na Tabela 1.

Isto significa que a temperatura do filamento está aumentando conforme a concentração de argônio aumenta. Entre-

tanto, a temperatura do substrato teve comportamento contrário. A explicação mais lógica para estes dois comportamentos está relacionada com a concentração de hidrogênio presente na mistura gasosa e não na concentração de argônio, bem como, a diferença entre a condutividade térmica e o processo de transferência de calor de ambos. O hidrogênio possui massa molecular de menor condutividade térmica 10,5 vezes maior do que o argônio²⁷. Além disso, nas colisões com o filamento em altas temperaturas, as moléculas de hidrogênio são endotérmicas (absorve energia para o substrato) dissociadas em hidrogênio atômico, que depois é exotermicamente (libera energia para o substrato) recomposto em hidrogênio molecular durante as colisões com o substrato. Isso explica do porque a temperatura do filamento aumentar e a do substrato diminuir conforme a concentração de hidrogênio diminuiu. Conseqüentemente, embora a transferência de calor do filamento para o substrato ocorra devido à presença do argônio e do hidrogênio, este último é muito mais efetivo.

Tabela 1- As concentrações de Ar e H₂ e a corrente aplicada

Concentração de Ar (%)	Concentração de H ₂ (%)	Corrente Aplicada (A)
60	38,5	11,6
65	33,5	11,0
70	28,5	10,8
75	23,5	10,5
80	18,5	10,3
90	8,5	8,5
95	3,5	7,5

3.2. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE DIAMANTE NANOCRISTALINO EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE ARGÔNIO [Ar]

Nesta etapa do trabalho, o tamanho dos grãos de diamante e a qualidade do filme foram analisados em função da concentração de argônio. As condições adotadas neste experimento foram 1,5% vol. de CH₄ numa mistura de H₂ e Ar (Tabela 1); P=50 torr; tempo de crescimento: 5 horas, dsf=4mm e T= 600°C. Em cada amostra foram feitas análises usando a microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia de espalhamento Raman, conforme mostrado na Figura 3 e 4, respectivamente.

As micrografias mostraram que houve uma mudança significativa no tamanho dos grãos de diamante com a contínua adição de argônio na mistura gasosa. A micrografia da Figura 3.a mostra um filme com uma superfície bem rugosa contendo microcristais bem facetados (111) e grãos que variam de tamanho entre 3 e 4µm. Esta micrografia sugere que a morfologia do cristal é independente de sua orientação e que as taxas de nucleação secundária devem ter sido bem lentas. Os filmes crescidos com 65% vol. de Ar (Figura 3.b) ainda possuem grãos maiores, em torno de 2µm, mas algumas partículas menores com aproximadamente 0,5µm de tamanho

começam a se formar simultaneamente nesta superfície, sugerindo que a nucleação secundária ou renucleação começou a ocorrer. A densidade do número de pequenos grãos aumentou consideravelmente quando 70% e 75% vol. de Ar (Figuras 3.c e 3.d) foram adicionados a mistura gasosa. Note que, estes filmes exibem uma superfície pouco rugosa, com grãos uniformemente bem crescidos com 80% e 90% vol., respectivamente, parecem tender a formação de aglomerados de grãos, que se torna mais pronunciada no filme crescido com 90% vol. de Ar. Estes aglomerados têm aproximadamente 3µm de diâmetro, com grãos menores que 90 nm, mas que precisam ser melhor analisados por outras técnicas de caracterização, tais como, microscopia de força atômica ou microscopia de varredura de alta-resolução.

Os demais espectros Raman mostraram uma grande relação com as mudanças morfológicas analisadas pelo MEV. Observa-se, que o espectro da Figura 4.a é característico de filmes microcristalinos, com a presença do pico de diamante em 1335 cm⁻¹ e a banda do carbono amorfo em torno de 1550 cm⁻¹. A partir do espectro da Figura 4.b até a 4.f surge o pico do diamante nanocristalino em 1150 cm⁻¹ e um aumento da banda do carbono amorfo. Também é possível observar a diminuição do pico do diamante e o surgimento de uma banda em torno de 1345 cm⁻¹ e 1490cm⁻¹ conforme a concentração de argônio aumenta até 75% vol. (Figura 4.d). O surgimento desta banda em 1490 cm⁻¹ parece estar relacionado com uma fase que contém carbono com hibridização sp³ e é atribuída a uma tensão compressiva nos filmes de diamante nanocristalino causada pela modificação estrutural dos mesmos¹⁸. A partir de 80% vol. de Ar esta banda desaparece e surge a banda em 1520 cm⁻¹, atribuída as frações consideráveis de carbono sp² presente nos contornos dos grãos²².

Pela análise quantitativa do Raman é possível obter a quantidade de diamante presente no filme, também chamada de pureza do diamante. Todos os espectros foram ajustados com o objetivo de separar as contribuições do diamante das fases grafiticas, conforme mostrado nos espectros da Figura 4.a até a 4.f. Para o ajuste da banda concentrada em 1550cm⁻¹, foi necessário tomar a contribuição de três bandas: os picos D(1345cm⁻¹) e G(1560cm⁻¹) e a banda de menor intensidade em torno de 1470cm⁻¹ atribuída ao precursor do diamante, isto é a fase que contém o carbono com hibridização sp³. Sendo assim a quantidade de diamante (C_d) nos filmes pode ser calculada pela fórmula^{28, 29,30}:

$$C_d = \frac{100A_d}{\left(A_d + \frac{\sum A_i}{50} \right)}$$

onde A_d e A_i são as áreas das curvas ajustadas correspondendo ao pico de diamante em 1332cm⁻¹ e a fase grafiticas, respectivamente. Foi observado em todos os espectros que a quantidade de diamante praticamente não variou ficando constante em aproximadamente 97% e dentro dos limites propostos por Gruen¹ (<5% de fase não-diamante).

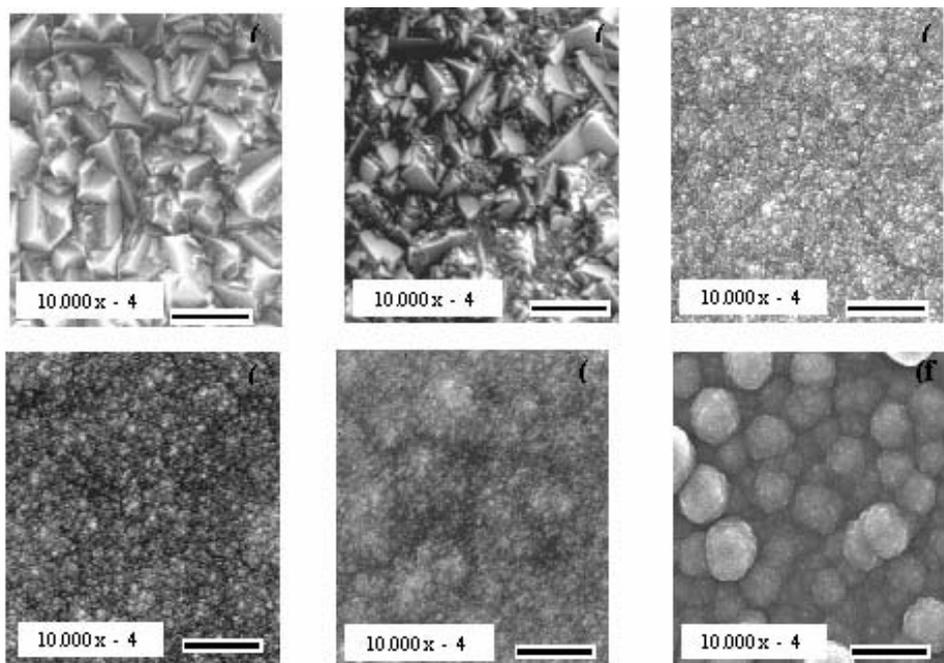


Figura 3. Micrografia dos filmes crescidos sobre o silício em diferentes concentrações de Ar: (a) 60%, (b) 65%, (c) 70%, (d) 75%, (e) 80%, (f) 90%

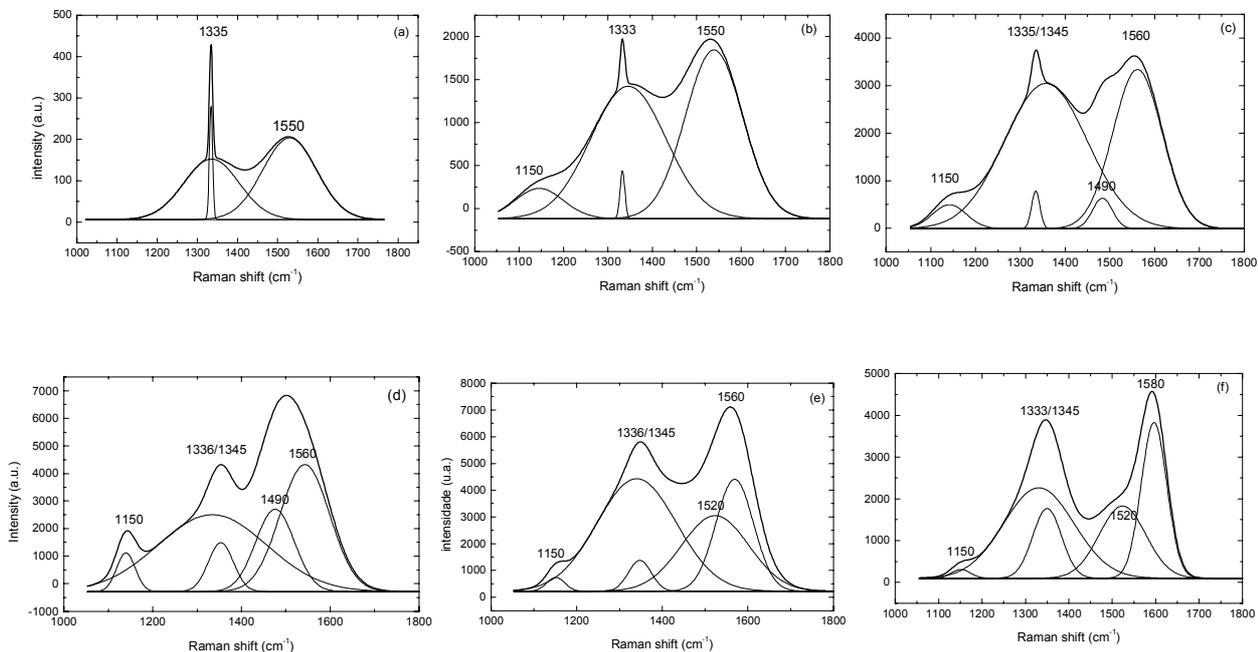


Figura 4 - Espectros Raman dos filmes crescidos sobre o silício em diferentes concentrações de Ar: (a) 60%, (b) 65%, (c) 70%, (d) 75%, (e) 80%, (f) 90%.

4. CONCLUSÃO

A extensa pesquisa bibliográfica forneceu subsídios para avaliar os diversos parâmetros de crescimento e a caracterização dos filmes de diamante nanocristalino.

A influência na morfologia e no tamanho do grão devido à variação da concentração de argônio foi confirmada. Os grãos tiveram uma redução do seu tamanho de 4µm para aproximadamente 90nm e a superfície do filme ficou menos rugosa à medida que a concentração de argônio foi aumen-

tada de 60% para 90% vol. de Ar. Pela espectroscopia de espalhamento Raman, foi observado que o pico do diamante nanocristalino surge a partir de 65% Ar, mas a diminuição significativa do tamanho de grão, inclusive as diferenças entre os espectros, somente são observados entre 80% e 90% vol. de Ar. Finalmente, a quantidade de diamante presente no filme não foi influenciada pela variação da concentração de argônio, ficando em torno de 97%.

Conclui-se, portanto que, as melhores concentrações de argônio estão entre 80% e 90% para as nossas condições experimentais e que, os resultados são bastante promissores para a continuidade dos trabalhos em outros substratos e estudos em diferentes aplicações.

REFERÊNCIAS

- GRUEN, D.M., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 29 (1999) 211.
- SKOVOC, S.; WEINER, B.; FRENKLACH, M., *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 5616.
- FRENKLACH, M.; WANG, H., *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 1520.
- GARRISON, B.J.; DAWNKASKI, E.J.; SRIVASTAVA, D.; BRENNER, D., *Science* 255 (1992) 835.
- LATHAN, C.D.; HEGGIE, M.I.; JONES, R., *Diamond Relat. Mater.* 2 (1993) 1493.
- HARRIS, S.J.; BELTON, D.N.; BLINT, R.J., *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 2654.
- ZHOU, D.; MCCAULEY, T.G.; QIN, L.C.; KRAUSS, A.R.; GRUEN, D.M., *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 540.
- LOH, K.P.; LIN, T.; YU, G.Y.; WEE, A.T.S.; SHEN, Z.X., *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2692.
- GOYETTE, A.N.; LAWLER, J.E.; ANDERSON, L.W.; GRUEN, D.M.; MCCAULEY, T.G., *J. Phys. D* 31 (1998) 1975.
- HIAN, L.C.; GREHAN, K.J.; COMPTON, R.G.; FOORD, J.S.; MARKEN, F., *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) E59.
- HIAN, L.C.; GREHAN, K.J.; COMPTON, R.G.; FOORD, J.S.; MARKEN, F., *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) 590.
- SHOW, Y.; WITEK, M.A.; SONTHALIA, P.; SWAIN, G.M., *Chem. Mater.* 15 (2003) 879.
- FISHER, A.E.; SHOW, Y.; SWAIN, G.M., *Anal. Chem.* 76 (2004) 2553.
- HUPERT, M.; MUCK, A.; WANG, J.; STOTTER, J.; CVCKOVA, Z.; HAYMOND, S.; SHOW, Y.; SWAIN, G.M., *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) 1940.
- HUANG, T.S.; TZENG, Y.; LIU, Y.K.; CHEN, Y.C.; WALKER, K.R.; GUNTUPALLI, R.; LIU, C., *Diamond Relat. Mater.* 13 (2004) 1098.
- YANG, W.; AUCIELLO, O.; BUTLER, J.E.; CAI, W.; CARLISLE, J.A.; GERBI, J.E.; GRUEN, D.M.; KNICKERBOCKER, T.; LASSETER, T.L.; RUSSEL JR., J.N.; SMITH, L.M.; HAMERS, J., *Nat. Mater.* 1 (2002) 253.
- ZUIKER, C.; KRAUSS, A.R.; GRUEN, D.M.; PAN, X.; LI, J.C.; CSENCISITS, R.; ERDEMIR, A.; BINDAL, C.; FENSKE, G., *Thin Solid Films* 270 (1995) 154.
- NISTOR, L.C.; LANDUYT, J.V.; RALCHENKO, V.G.; OBRAZTSOVA, E.D.; SMOLIN A.A., *Diamond Relat. Mater.* 6 (1997) 159.
- CHEN, K.H.; BHUSARI, D.M.; YANG, J.R.; LIN, S.T.; WANG, T.Y.; CHEN, L.C., *Thin Solid Films* 332 (1998) 34.
- HEIMAN, A.; GOUZMAN, I.; CHRISTIANSEN, S.H.; STRUNK, H.P.; COMETET, G.; HELLNER, L.; DUJARDIN, G.; EDREI, R.; HOFFMAN, A., *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 2622.
- GRUEN, D.M., *MRS Bull.* 26 (2001) 771.
- HOFFMAN, A.; HEIMAN, A.; STRUNK, H.P.; CHRISTIANSEN, S.H., *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 3336.
- PATTERSON, J.R.; KUDRYAVTSEV, A.; VOHRA, Y.K., *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 2073.
- SOMMER, M.; SMITH, F.W., *J. Mater. Res.* 1990, 5 (11), 2433.
- CHEN, K.H.; CHUANG, M.C.; PENNEY, C.M.; BANHOLZER, W.F., *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 1485.
- CORAT, E.J.; GOODWIN, D.G., *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 2021.
- BARANAUSKAS, V.; PETERLEVITZ, A.C.; CERAGIOLI, H.J.; DURRANT, S.F., *J. Vac. Sci. Technol. A* 19 (2001) 1057.
- WANG, W.L.; POLO, M.C.; SANCHEZ, G.; CIFRE, J.; ESTEVE, J., *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 1846.
- FERREIRA, N.G.; ABRAMOF, E.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J., *Carbon* 41 (2003) 1301.
- AZEVEDO, A.F.; CORAT, E.J.; LEITE, N.F.; FERREIRA, N.G.; TRAVA-AIROLDI, V.J., *Mater. Res.* 6 (2002) 51.