



Influência de gases nobres no crescimento de diamante e de nanoestruturas de carbono pelo método de deposição química a partir da fase vapor (CVD)

Helder José Ceragioli

Tese apresentada na Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Elétrica

Orientador: Prof. Dr. Vitor Baranauskas

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rudimar Riva

Prof. Dr. João Roberto Moro

.
Prof. Dr. Steven Frederick Durrant
Prof. Dr. Ioshiaki Doi

Prof. Dr. Edson Moschim

Prof. Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz .
.....

.

Prof. Dr. Vitor Baranauskas

.....

.

Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação
Universidade Estadual de Campinas
2001

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C334i Ceragioli, Helder José
Influência de gases nobres no crescimento de
diamante e de nanoestruturas de carbono pelo método de
deposição química a partir da fase vapor (CVD) / Helder
José Ceragioli. --Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Vitor Baranauskas.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de
Computação.

1. Diamante. 2. Nanoestrutura. I. Baranauskas,
Vitor II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Agradecimentos

À todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, e em especial:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Vitor Baranauskas.

Ao Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz, pelas oportunas discussões e sugestões.

Ao Dr. Steven Frederick Durrant, pelas correções e sugestões.

Aos amigos Li Bin Bin, Marcelo Carvalho Tosin e Zhao Jingguo pela amizade e companheirismo.

À minha família, pelo apoio e dedicação.

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, pela utilização do microscópio eletrônico de varredura.

Ao Laboratório Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE pela utilização do aparelho Raman.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) , pelo apoio financeiro.

À todos aqueles, que contribuíram para a realização deste trabalho.

Conteúdo

Agradecimento	i
Resumo	iv
Capítulo I: Introdução	01
I-1- Preâmbulo	01
I-2- Generalidades sobre o diamante CVD	02
I-3- Crescimento do diamante CVD	03
I-4- Descrição do reator de filamento quente	04
I-5- Microscopia eletrônica de Varredura	05
I-6- Espectroscopia de espalhamento Raman e de fotoluminescência	06
I-7- Capítulo da tese	07
I-8- Referências	08
Capítulo II: Efeitos da adição do gás hélio na síntese de filmes de diamante	10
II-1- Introdução	10
II-2- Detalhes Experimentais	11
II-3- Resultados e Discussões	12
II-4- Conclusões	21
II-5- Referências	22
Capítulo III: Síntese de diamante em neônio e hidrogênio	23
III-1- Introdução	23
III-2- Detalhes Experimentais	24
III-3- Resultados e Discussões	24
III-4- Conclusões	29
III-5- Referências	30

Capítulo IV: Efeitos da diluição do etanol com argônio e hidrogênio no crescimento de diamante	31
IV-1- Introdução	31
IV-2- Detalhes Experimentais	32
IV-3- Resultados e Discussões	33
IV-4- Conclusões	42
IV-5- Referências	43
Capítulo V: Nanoestruturas de carbono e diamantes nanocristalinos, produzidos usando altas concentrações de argônio	44
V-1- Introdução	44
V-2- Detalhes Experimentais	45
V-3- Resultados	46
V-4- Discussões	56
V-4- Conclusões	57
V-5- Referências	58
Capítulo VI: Conclusões finais e recomendações para futuros trabalhos	60

Resumo

Estudamos a morfologia e a cinética de filmes de diamante produzidos através do processo de deposição química a partir da fase vapor utilizando vapores de etanol diluídos em misturas de hidrogênio e gases nobres (hélio, argônio e neônio) em diferentes proporções. Foi utilizado um reator de filamento quente. As análises de microscopia eletrônica revelaram que é possível obter-se filmes de diamante com bom facetamento cristalino e de boa qualidade química, avaliada através de seus respectivos espectros Raman, mesmo com altas concentrações de gás nobre na mistura gasosa. Observa-se a formação de diamante com uma grande quantidade de poros e espaçamentos entre os grãos. Entretanto, em concentrações muito altas há uma mudança completa na morfologia dos depósitos, com a formação de estruturas de carbono diamantífero e de outras estruturas complexas, em forma de bolas, micro-fios e esponjas de carbono. Os diferentes tipos de filmes e as diferentes estruturas formadas pela adição dos gases nobres possuem grande interesse potencial para diversas aplicações, como por exemplo, filtros biológicos, dispositivos de catodo frio, material de próteses, etc.

Palavras chaves: Diamante, Diamante nanocristalino, Gases nobres, Nanoestruturas

Abstract

We studied the morphology and the growth kinetics of diamond produced by hot-filament chemical vapor deposition, from ethanol vapor diluted in mixtures of hydrogen and noble gases (helium, argon and neon) in different proportions. Electron microscopy analyses revealed that it is possible to obtain diamond films with good crystalline facets and, as evaluated using Raman spectroscopy, good chemical quality, even with high concentrations of noble gas in the feed. The formation of diamond with many pores and relatively large spaces between the grains is observed. At very high concentrations, however, there is a complete change in the morphology of the deposits, with the formation of diamond and other complex carbon structures, such as balls, micro-wires and sponges. The different types of film and the different structures formed with the addition of noble gases are of great potential interest in diverse applications, such as biological filters, cold-cathode devices, material for prostheses, etc.

Keywords: Diamond, nano-crystalline diamond, noble gases, nano-structures.

Capítulo I

Introdução

1. Preâmbulo

O sucesso dos processos de crescimento de diamante por deposição química a partir da fase vapor (CVD) em baixas pressões e em temperaturas moderadas deve-se principalmente a ação catalítica da super-diluição do vapor carbônico com hidrogênio. Nosso objetivo foi o de substituir parcialmente o hidrogênio por gases nobres (He, Ne, Ar), visando estudar qual seria a influência destes gases no crescimento das amostras e nas propriedades das mesmas. Dois motivos nos levaram a este empreendimento. O primeiro é o interesse científico, empírico, de obter novas informações sobre o crescimento do diamante em sí e do papel do hidrogênio e dos gases nobres nos mecanismos de crescimento. O segundo motivo é o tecnológico, onde o diamante é um material que poderá ser utilizado em substituição aos materiais convencionais principalmente estendendo a faixa de aplicabilidade para condições mais severas de operação. Uma destas aplicações é a fabricação de filtros em substituição ao carvão ativado ou às cerâmicas. A possibilidade da obtenção de diamante poroso já no próprio processo de crescimento através da introdução de gases nobres no reator poderá levar a uma tecnologia possível de ser implementada para a fabricação de filtros com geometrias adequadamente pré-estabelecidas. Observamos também que o processo de adição de gases nobres possibilita a obtenção de novos tipos de estruturas de carbono, descritas nesta dissertação, as quais podem ser de interesse futuro para a pesquisa ou indústria.

Utilizamos um reator de filamento quente, construído no laboratório e continuamente aperfeiçoado por diversos alunos e pelo corpo técnico do Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica.

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram feitas no Laboratório de Luz Sincotron e as análises de Raman e Fotoluminescência foram feitas no Laboratório do Grupo de Propriedades Ópticas do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP e no Laboratório do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE.

2. Generalidades sobre o diamante CVD

O diamante possui um conjunto único de propriedades físico-químicas, tais como extrema dureza (é o material mais duro que existe), baixo coeficiente de atrito (menor que do Teflon), alta condutividade térmica (cerca de cinco vezes superior a do cobre à temperatura ambiente), resistência a radiação nuclear e de raios-X, transparência desde o ultra violeta até o infravermelho longínquo [1-2]. O diamante é quimicamente bastante estável, não reagindo com nenhuma substância química até 1050 K em ambiente oxidante ou até 3200K em ambientes não oxidantes.

O diamante, assim como o grafite, é um cristal constituído apenas de átomos de carbono. Para se passar diretamente da fase grafite para a fase diamante é necessário à aplicação de temperaturas e pressões elevadas [3].

A síntese do diamante pelo processo de deposição química a partir da fase vapor (CVD), teve início a partir da observação experimental de que as reações metaestáveis, podem favorecer o crescimento do diamante, podem ser facilmente induzidas quando a fonte de carbono é supersaturada com gás hidrogênio. O entendimento completo dos mecanismos, que ocorrem no processo do crescimento de diamante ainda não foram esclarecidas [4-5].

O processo de deposição química a partir da fase vapor (CVD) tem sido empregado com sucesso para a deposição de materiais de alto ponto de fusão como por exemplo, o silício, o óxido de silício, o tungstênio, o molibdênio, etc. [6]. A deposição ocorre a partir da geração de dos radicais contendo os átomos do elemento que se quer depositar, a partir de uma molécula gasosa que contenha o elemento. Entretanto, quando se deposita carbono por CVD, em temperaturas e pressões moderadas, a tendência de menor energia (fase mais estável) é a da deposição de carbono com a formação de ligações sp^2 , que darão origem aos planos do grafite[7].

Através da perturbação deste caminho por um outro agente químico, como por exemplo, o hidrogênio atômico em altas concentrações, pode-se derivar a reação para a deposição do carbono com a formação de ligações sp^3 , que poderão dar origem à estrutura cristalina do diamante até mesmo em pressões sub-atmosféricas [8]. Com este processo consegue-se obter o crescimento de películas de diamante sobre um substrato sólido, que pode ser até o próprio diamante natural.

Os estudos da substituição parcial do hidrogênio, por outros gases no processo CVD são muito importantes para propiciar um melhor entendimento da ação catalisadora do hidrogênio e também no processo de crescimento do diamante. Devido as características inertes dos gases nobres eles não participam como radicais ativos nas reações químicas [9-10], mas podem influenciar passivamente as reações envolvidas, seja por efeitos da diluição ou de barreira.

3. Crescimento do diamante CVD

O processo de crescimento do diamante pelo método da deposição química a partir da fase vapor (CVD) envolve algumas características gerais independentemente do tipo do reator a ser utilizado [11]. Os reagentes tem que, obviamente, conter pelo menos um tipo de molécula com carbono (como metano, etano, etanol, etc.) e outros reagentes para desbalancear a reação de deposição de compostos com ligações sp^2 na direção de favorecimento da formação das ligações sp^3 . Dentre estes reagentes o mais comum é o hidrogênio molecular, que funciona principalmente como diluente principal da mistura gasosa, tendo também a participação ativa do hidrogênio atômico no processo de favorecimento da formação das ligações sp^3 junto à superfície [12-13]. Outros gases contendo elementos fortemente eletronegativos como, por exemplo, o oxigênio, o flúor, o cloro, etc., podem também ser utilizados para remoção das fases grafiticas que ocorrem concomitantemente com o processo de deposição de diamante [14-15]. O presente projeto compreendeu, principalmente experiências com a utilização de etanol diluído em uma mistura gasosa de hidrogênio e gases nobres (He, Ne, Ar). O etanol, além de funcionar como fonte de carbono, produz radicais de oxigênio e hidroxila que favorecem a melhor qualidade do diamante [17].

A reação final é catalisada por uma superfície sólida denominada de substrato (

normalmente lâminas de silício).

No processo de deposição ocorrem duas heterogeneidades. Uma destas se refere à de fase, pois os reagentes estando na fase gasosa irão formar um produto sólido. Nos estágios iniciais de deposição, a superfície sólida exposta aos reagentes gasosos é a do substrato-silício.

A segunda heterogeneidade é a deposição de carbono sobre uma superfície que não é de carbono (a não ser no caso de utilização de substrato de diamante). Esta segunda heterogeneidade tem um fator preponderante no processo inicial de nucleação.

4. Descrição do reator de filamento quente

O corpo principal do reator consiste de um tubo de quartzo fundido com diâmetro externo de 100 mm e comprimento de 250 mm. O tubo é refrigerado externamente com um ventilador do tipo utilizado em microcomputadores. As flanges superior e inferior do tubo são de aço inox, com vedação de anéis tipo O-ring de Viton TM.

O sistema de alimentação do reator consiste de um reservatório de álcool etílico (grau P.A.) por onde flui o hidrogênio gasoso (alta pureza) que leva, por arraste, o vapor do álcool ao reator. Para os estudos dos gases nobres (He, Ne, Ar) introduziu-se diretamente os gases no reator, em diferentes concentrações (na faixa de 0 % vol. a 95 % vol.) relativamente ao hidrogênio. Os fluxos dos gases foram controlados com fluxímetros de massa do tipo 247C 4 Channel Readout, Marca MKS. O fluxo total da mistura foi estabelecido em 100 ccm (centímetro cúbico por minuto). Os valores de fluxo adotados nesta tese referem-se sempre as Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP).

A pressão foi medida na câmara de reação por um sensor do tipo Bourdon. Foram utilizadas pressões na faixa entre 2500 e 16000 Pa.

Os filamentos utilizados foram de fios de tungstênio de diâmetro 272 μm , enrolados com 4 espiras, com espaçamento entre as espiras de aproximadamente 2,5 mm e diâmetro das mesmas igual a 2 mm.

A excitação do filamento foi feita por uma fonte DC de corrente e tensão estabilizada da Tectrol, modelo TCA 4050, com capacidade máxima de 40 Amperes em 50 Volts.

A temperatura do substrato foi controlada por um termopar, em forma de vareta, do tipo K (níquel-cromo/ níquel-alumínio).

O suporte do substrato, colocado diretamente sobre o termopar, permite a medida da temperatura junto à superfície da parte inferior do substrato. A distância do substrato ao filamento pode ser regulada externamente à câmara através do posicionamento do próprio termopar , que é fixado na câmara através de uma gaxeta com 2 anéis de vedação em nitrila , para vedação de vácuo. A Figura I1 ilustra o esquema do reator CVD assistido por filamento quente.

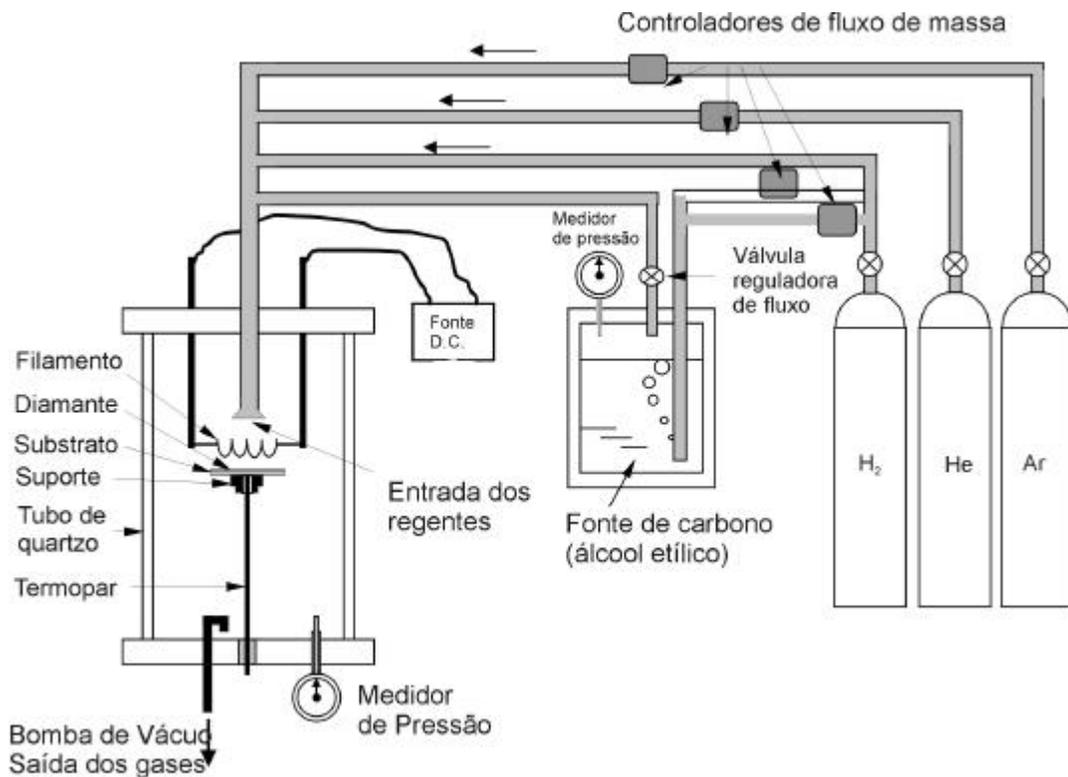


Figura I-1. Esquema do sistema de deposição de diamante pelo processo CVD assistido por filamento quente.

5. Microscopia Eletrônica de Varredura.

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para observar a morfologia das amostras desde as fases iniciais dos processos de nucleação até a coalescência e crescimento dos filmes, tanto da superfície quanto da seção transversal das amostras, após a fratura intencional. A taxa de crescimento foi determinada, medindo-se a espessura média dos filmes através das imagens de MEV da seção transversal das amostras. O microscópio utilizado foi o modelo JSM- 5200 LV da marca JEOL localizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

6. Espectroscopia de espalhamento Raman e de fotoluminescência

Quando um fóton incide sobre um substrato, dependendo da frequência do fóton e das características de ressonância da molécula, pode haver uma interação e a emissão de um novo fóton, que pode ter energia igual ou diferente do fóton incidente.

Três processos distintos de interação entre os fótons incidentes e as moléculas podem ser observados. O primeiro processo, denominado de espalhamento Rayleigh, é quando o estado de energia final das moléculas (no substrato) é o mesmo que o estado inicial. Neste caso ocorre um choque perfeitamente elástico entre o fóton incidente e a molécula, não havendo diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado.

Os outros processos ocorrem quando há uma interação inelástica entre os fótons incidentes e as moléculas, com emissão de fótons de energias diferentes dos fótons incidentes. A fotoluminescência ocorre quando o fóton incidente tem energia suficiente para excitar os estados eletrônicos das ligações químicas entre os átomos, a qual por relaxação emite fótons correspondentes às transições entre os níveis característicos de energia eletrônica. Os fótons emitidos têm sempre energia menor que a energia do fóton incidente.

Os efeitos Raman [17], em geral, ocorrem pela interação entre os fótons incidentes e as frequências de vibrações e rotação entre ligações químicas entre os átomos.

A diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado pode, no caso vibracional, ser diretamente relacionada com a força de ligação química específica entre os átomos da molécula.

A medida da energia dos fótons emitidos em comparação aos fótons incidentes permite então identificar as possíveis ligações químicas da molécula. Por exemplo, no caso das moléculas de carbono, as ligações C-C do tipo sp^2 tem forças bem diferentes das forças de ligação C-C sp^3 e, portanto, podem ser facilmente distinguidas no espectro de espalhamento Raman.

A intensidade do pico de espalhamento Raman depende da quarta potência da diferença entre a frequência do fóton incidente e a frequência do fóton espalhado e da sensibilidade da molécula. O espalhamento Raman é comparativamente muito mais sensível para a detecção das ligações C-C sp^2 do que para a detecção das ligações C-C sp^3 .

Estima-se que esta diferença de intensidade é da ordem de 50 vezes, o que torna a técnica de espalhamento Raman bastante eficiente para avaliar a qualidade diamantífera em relação à quantidade gráfica de uma amostra de carbono.

Nas experiências realizadas os fótons incidentes foram provenientes de um laser de Ar^+ com potência de 6 mW e comprimento de onda $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, o qual incide através de um espelho parcialmente transmissor acoplado a um microscópio óptico. Pode-se com isto focalizar o feixe até o diâmetro de $2 \mu\text{m}$, o que permitem a realização de micro-análises de espectrometrias sobre áreas específicas como, por exemplo, nos espaços intergranulares ou mesmo sobre um único grão de diamante da amostra.

Os fótons emitidos pela amostra são coletados pelo próprio sistema de lentes do microscópio, que no caso inverso age como um telescópio, e enviados para um monocromador de rede que permite a separação espectral das frequências. Os fótons separados são detectados por um sensor fotomultiplicador e os sinais elétricos armazenados em um microcomputador. Os espectros de espalhamento Raman e de fotoluminescência foram feitos com o mesmo sistema, em diversas faixas de frequência do espectro.

7. Os Capítulos desta Tese

Esta dissertação está organizada em seis capítulos, sendo este (capítulo I) o de introdução.

O Capítulo II é dedicado a apresentação e discussões dos resultados obtidos com a adição do gás hélio na deposição de filmes de diamante. Verificou-se, empiricamente, a possibilidade da obtenção de diamantes com bom facetamento cristalino mesmo com concentrações de até 70 % vol. He na mistura $C_2H_5OH + H_2 + He$. Estes filmes apresentaram forte luminescência com pico centrado em torno de 635 nm.

No Capítulo III substitui-se o hélio pelo neônio. Observou-se também a possibilidade da obtenção de diamante com facetamento cristalino e com espectro Raman de boa qualidade até a concentração de 60 % vol. Ne. Os filmes crescidos com Ne não apresentaram a luminescência em torno de 635 nm apresentada pelos filmes de diamante crescidos com hélio.

O Capítulo IV focaliza e discute os efeitos da diluição do vapor de etanol com argônio. Filmes de diamante bem facetados foram obtidos até a concentração de 65 % vol. Ar. Já com concentrações mais altas de argônio foram encontradas estruturas de carbono que vão desde o diamante nanocristalino até nano-fios de carbono. Estas amostras, produzidas com concentração de Ar entre 60 % a 87,5 % vol. foram analisadas e discutidas no Capítulo V.

Finalmente no Capítulo VI apresentamos as nossas considerações finais.

8. Referências

- [1] A.T. Collins, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A **343** (1993) 233.
- [2] F.V. Rani, Mater. Sci. Eng., **B19** (1993) 203
- [3] J. E. Field, Ed, The properties of Diamond, Academic Plenum, New York, (1979).
- [4] J.C. Angus and C.C. Hayman, Science, **241** (1998) 913.
- [5] W.A. Yarborough and R. Messier, Science, 241 (1990) 688.

- [6] L.S. Pan and D.R.Kaina: Eletronic Properties and Applications, Kluwer Academic Publishers, Boston, U.S.A (1995) 115.
- [7] J.C. Angus, Diamond and Diamond like films, Thin Solid Films,**216** (1982) 126.
- [8] J.C. Angus, A. Argoitia, R.Gat, Z. Li, M. SunKara, L. Wang and Y. Wang, Chemical Vapor deposition of diamond, Phil. Trans. R. Soc. Lond, A 342 (1993) 195.
- [9] O.Matsumoto, H. Toshima and Y. Kanzaki, Thin Solid Films, **128** (1995) 341.
- [10] W. Zhu, A. Inspektor, A.R. Badzian, T. McKenna and R. Messier, J. Appl. Phys. **68** (4) (1990) 1489.
- [11] E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, V. Baranauskas, Key Eng. Mat. 138-1 (1998) 195.
- [12] E. Vietzle, V. Philipps, K. Flaskamp, P. Koidl, Ch. Wild, Surf. and Coat. Tech, **47** (1991) 156.
- [13] R. Ressler, A.R. Badzian, T. Badzian, K. E. Spear, P.Bachmam, R. Ray, Thin Solid Films, **153** (1987) 1.
- [14] I. Schmidt, C. Benndorf, Diamond and Related Materials, **6** (1997) 964.
- [15] E.J. Corat, V.J. Trava- Airoldi, N.F. Leite, M.C.A. Nono, V. Baranauskas, J. Mater. Science , **32** (1997) 941.
- [16] L. Kostadinov, D. Dobrev, Surf. and Coat. Tech., **47** (1991) 623.
- [17] C.V. Raman, K.S. Krishnan, A New Type of Secondary Radiation, Nature, **121** (1928).

Capítulo II

Efeitos da adição do gás hélio na síntese de filmes de diamante

1. Introdução

O grande sucesso da síntese do diamante pelo processo de Deposição química a partir da fase vapor (CVD) teve início a partir da observação experimental de que reações metaestáveis, que podem ser responsáveis pelo crescimento do diamante, podem ser facilmente induzidas quando a fonte de carbono é super saturada com gás hidrogênio [1-2]. Nestes processos o hidrogênio molecular é dissociado em átomos, que atuam como um eficiente catalisador para a hibridização das ligações livres existentes nos átomos de carbono já depositados no substrato, de tal modo que os átomos de carbono podem formar ligações do tipo C-C sp^3 . O hidrogênio também contribui para a formação de radicais que removem as fases gráficas que podem ser concomitantemente depositadas durante o processo [3]. O hidrogênio também tem um importante papel nos mecanismos de transporte de calor da fonte de excitação para a superfície de crescimento do filme, principalmente no caso de reatores de filamento quente [4].

Estudos da influência da adição de outros gases no processo de CVD podem fornecer um melhor entendimento do processo de crescimento de diamante e ou contribuir para o seu aprimoramento. O hélio, em particular, é um gás interessante para estes estudos, pois sua massa é próxima do hidrogênio molecular e por ser um gás nobre espera-se que ele não deva participar como radical ativo nas reações químicas envolvidas.

Foram realizados estudos exploratórios empregando o hélio no CVD excitado com plasma de microondas visando formar obter um plasma mais denso que o obtido somente com hidrogênio. Estas tentativas de deposição de diamante, com mistura de $CH_4 + He$ ou de $CH_3OH + He$, resultaram somente na deposição de grafite [5-6] ou de diamante

nanocristalino (tamanho de grão menor que $0,05\mu\text{m}$). Estudos subsequentes com adição de hélio na mistura de $\text{CH}_4 + \text{He} + \text{H}_2$ resultaram em grãos de diamante facetados, mas aparentemente sem nenhuma melhora em relação a mistura sem hélio ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) [7]. Isto provavelmente deve ter sido pelo fato da energia de ionização do hélio ser elevada (24,6 eV) e desta forma a densidade de elétrons no plasma de CVD não deve ter sido aumentada quando comparada a densidade com o plasma de hidrogênio.

Neste Capítulo, apresentamos um estudo sistemático do uso do He na deposição de diamantes em um reator CVD de filamento quente, alimentado com uma mistura $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2 + \text{He}$, variando a concentração de He de 0 % a 95 % vol.. Verificamos, que o uso do hélio influencia a taxa de crescimento, a taxa de transferência de calor e a estrutura dos filmes de diamante. Os dados morfológicos obtidos pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a caracterização óptica feita por fotoluminescência e espectroscopia de micro-Raman serão discutidos .

2. Detalhes Experimentais

As amostras foram depositadas a partir de uma mistura de vapor (0,5 % vol.) de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) diluídos em diferentes proporções de hidrogênio e hélio. A concentração do hélio variou de 0 % a 95 % vol. no reator, conservando o fluxo total da mistura constante em torno de 100 ccm (centímetro cúbico por minuto) em condições normais de pressão e temperatura (CNPT). A pressão na câmara de reação também foi mantida constante, ao redor de 2500 Pa. Foi empregada uma temperatura de 1128 K, medida por um termopar montado na parte inferior do substrato. Quando a alimentação da mistura não tinha hélio, a potência fornecida ao filamento para atingir esta temperatura era de 144 W. Para manter a mesma temperatura do substrato, com o aumento da concentração de hélio, foi necessário aumentar a potência do filamento. Foram usados tempos de deposição de 6 h em todas as experiências. Todos os outros parâmetros de deposição foram mantidos constantes. Foi utilizado um sistema de CVD de filamento quente descrito na literatura [8].

Antes da deposição as lâminas de silício foram mergulhadas em uma mistura coloidal de pó de diamante ($0,25\mu\text{m}$ de diâmetro) dispersados por vibrações ultrasônicas

em n-hexano. Esta sementeira é um procedimento usual que usamos para aumentar a densidade de nucleação dos filmes de diamante [9].

A morfologia da superfície das amostras foi examinada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), usando o microscópio JSM-5200 LV. O Raman e a fotoluminescência foram realizados na temperatura ambiente usando um espectrometro Renishaw, equipado com microscópio com lente para focalização do feixe com um diâmetro de 2 μm e empregando um laser de argônio de potência 6 mW e comprimento de onda de 514,5 nm.

3. Resultados e Discussões

A Figura II-1 mostra imagens típicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras depositadas com concentrações de hélio de (a) 0 %, (b) 12 %, (c) 25 %, (d) 50 %, (e) 70 % e (f) 95 %. A imagem da amostra obtida sem adição de hélio (Figura II-1(a)) mostra que os parâmetros escolhidos para a operação do reator produzem filmes com morfologia característica de bom diamante. Os grãos dos diamantes estão bem facetados e são grandes ($\sim 6 \mu\text{m}$) e também apresentam superfícies lisas. Com adição do hélio entre 12 % vol e 25 % vol (veja a Figura II-1 (b, c)), as amostras apresentam grãos de diamantes ainda bem facetados mas aparentemente também aparecem nas superfícies nucleações secundárias. Estes núcleos secundários praticamente desaparecem com o aumento da concentração do hélio para 50 % vol (veja a Figura II-1 (d)), mas nestas amostras aparecem fortes efeitos eletrostáticos nas análises de MEV (carregamento das amostras) sugerindo que também tenham aumentado a resistividade elétrica. Aumentando ainda mais a concentração de hélio no reator, a morfologia das amostras começa a mudar radicalmente. Há uma tendência de formação de grãos arredondados e ou polifacetados (veja a Figura II-1 (e) para 70 % vol He) ou mesmo uma tendência de formação de estruturas amorfas (veja a Figura II-1 (f), para 55 % vol. He). Nesta amostras a coalescência dos grãos é pequena, com o aparecimento de porosidades na estrutura da amostra.

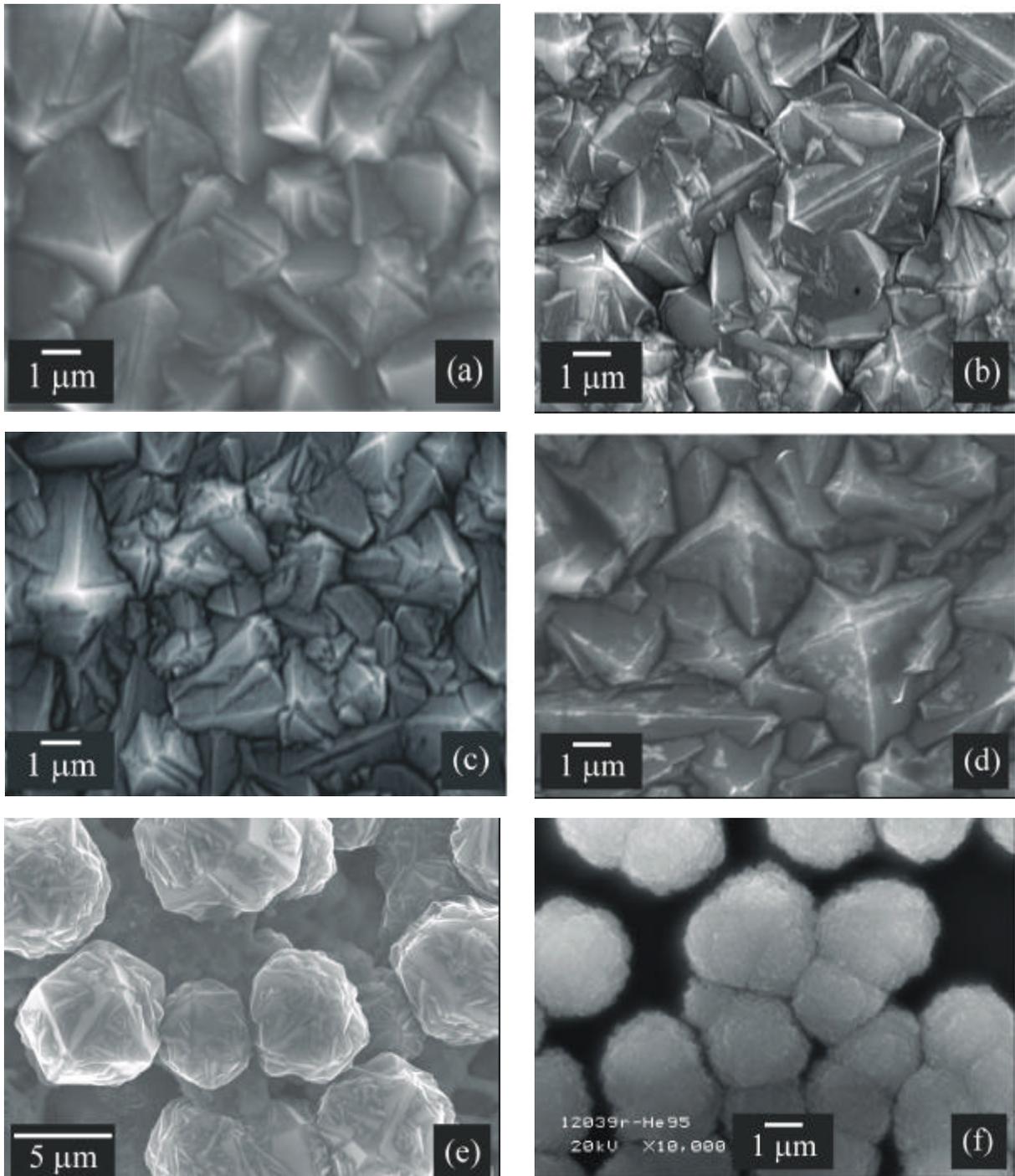


Figura II-1. Imagens típicas de MEV de filmes de diamante depositados nas concentrações de hélio de (a) 0 % vol., (b) 12 % vol., (c) 25 % vol., (d) 50 % vol., (e) 70 % vol. e (f) 95 % vol.. Todas as imagens, exceto (e), são apresentadas na mesma escala.

As Figuras II-2 (a, b, c) mostram imagens típicas de MEV obtidas depois da fratura intencional das amostras na seção transversal. Os filmes de diamantes crescidos em pequenas concentrações de hélio apresentam tipicamente estruturas colunares densas (Figura II-2 (a)), muito próximas das estruturas dos filmes crescidos na ausência de hélio. As amostras depositadas com concentrações de hélio altas (Figura II-2 (b, c)) também apresentam estruturas do tipo colunar, mas com grande quantidade de falhas, ou poros, entre os grãos.

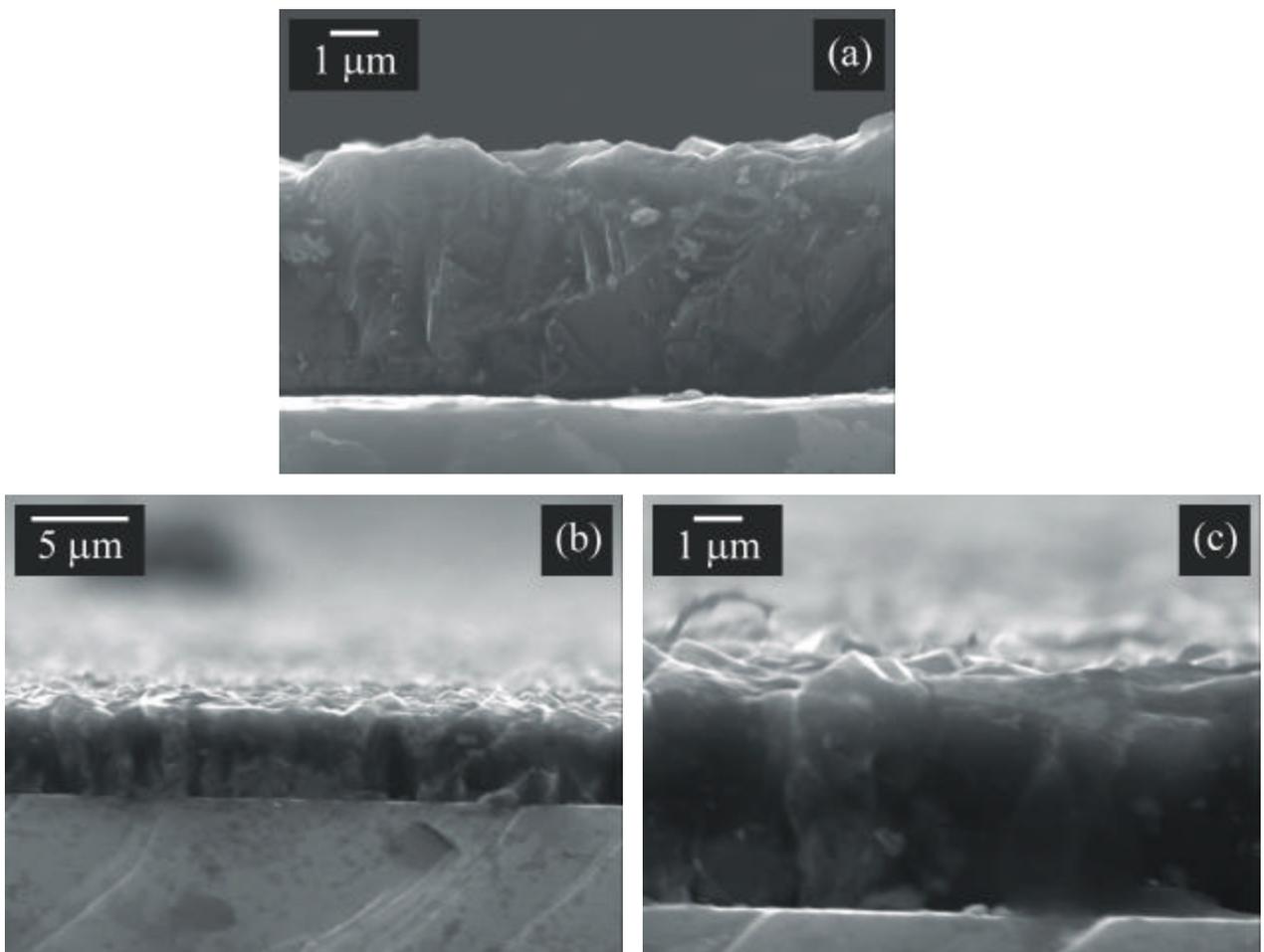


Figura II-2. Imagens típicas de MEV da secção transversal das amostras. (a) amostra crescida em 12 % vol. He; (b) e (c) amostra crescida em 70 % vol. He.

A Figura II-3 mostra a dependência da taxa de crescimento em função da concentração de hélio na mistura. Até próximo de 50 % vol. He ocorre um pequeno aumento da taxa de crescimento com o aumento da concentração de hélio mas acima deste ponto a taxa de crescimento decresce. O aumento na taxa de crescimento, com o aumento da concentração do hélio pode estar relacionado com o aumento dos defeitos de vacância nos filmes ou aumento do caminho livre médio dos radicais de carbono produzidos no filamento, devido à inércia química do hélio. Até a concentração de aproximadamente 50 % vol. He a concentração do hidrogênio também alta e portanto não deve ocorrer falta de hidrogênio atômico nas reações de decomposição dos radicais de carbono, ou falta de hidrogênio atômico para completar as ligações de carbono livres na superfície de carbono já depositado. Nas experiências com concentração de hélio acima de 50 % vol., entretanto, a falta de hidrogênio pode ter influído na diminuição na taxa de crescimento e na alteração na morfologia dos filmes depositados. É curioso observar que a taxa de crescimento em 70 % vol. He é muito próxima da observada no crescimento com 12 % vol. He. Entretanto, deve ser observado que a estrutura dos filmes crescidos com 70 % vol He é muito menos densa que a estrutura dos filmes crescidos com 12 % vol. He, e portanto o número total de átomos depositados nas amostras depositadas com 70 % vol He é menor. A taxa de crescimento apresentada foi medida pela razão entre a espessura final da amostra e o tempo de deposição. Devido as alterações estruturais das amostras a taxa de crescimento foi medida somente até a concentração de 70 % vol. de hélio.

Todas as experiências foram feitas mantendo-se o substrato em temperatura constante. Variando a concentração de hélio na alimentação, foi necessário ajustar a potência fornecida ao filamento, conforme ilustrado na Figura II-4. Na faixa de concentrações de hélio entre 0 % vol. e 40 % vol. o ajuste da potência do filamento foi pequeno (~ 2,7 %), indicando que nessa faixa o hélio teve pouca influência no processo de transferência de calor entre o filamento e o substrato. Em temperaturas moderadas (373 K) devido a sua menor massa molecular, a condutividade térmica do hidrogênio é 34 % mais alta que a condutividade térmica do hélio [10]. Adicionalmente, ao colidirem com a alta temperatura do filamento, as moléculas de hidrogênio molecular são endotérmicamente dissociadas em hidrogênio atômico os quais são posteriormente recompostos exotérmicamente em hidrogênio molecular devido as colisões com a superfície em

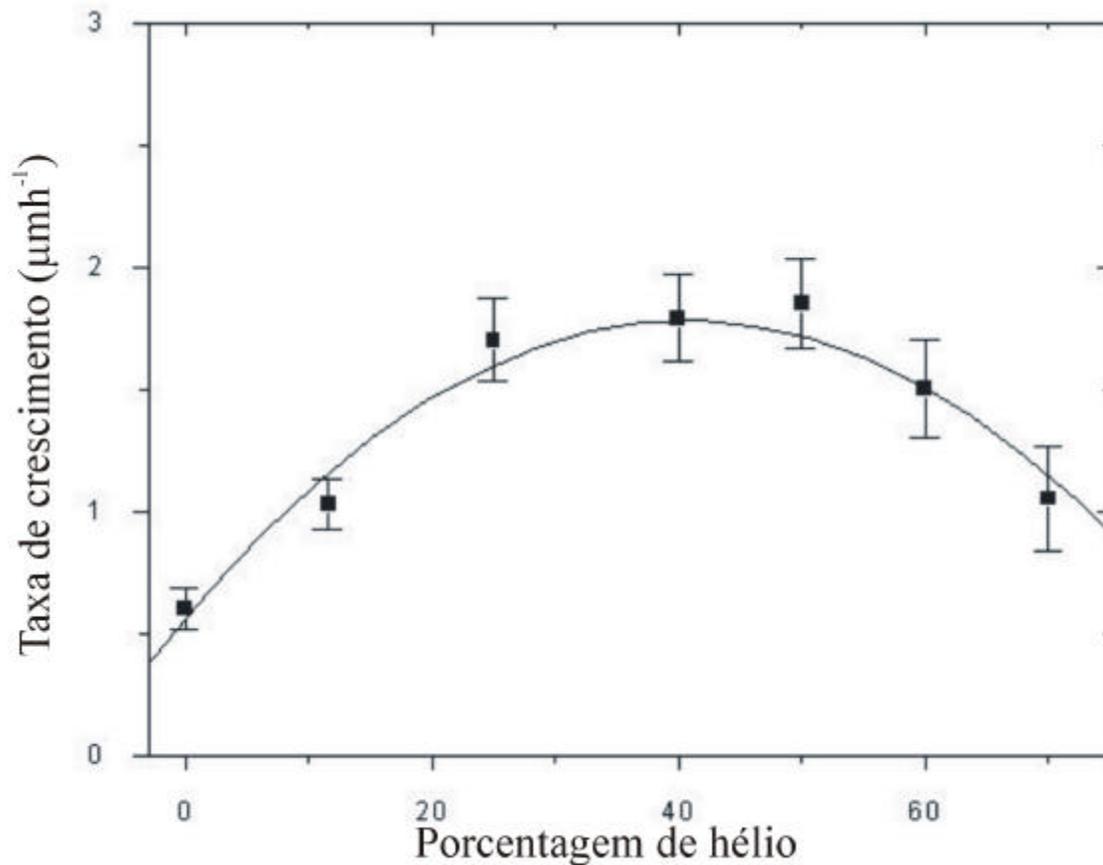


Figura II-3. Taxa de crescimento do diamante em função da concentração de hélio. A temperatura do substrato foi mantida constante com o ajuste da potência fornecida ao filamento.

crescimento no substrato. Assim, além do processo de transferência de calor devido a cinética das colisões, o hidrogênio transfere calor através de processos químicos. Isto pode explicar porque para as concentrações de hélio acima de 40 % vol. (onde ocorre uma diminuição de hidrogênio na mistura) diminui a eficiência da transferência de calor do filamento ao substrato, sendo necessário aumentar a potência fornecida para o filamento para manter a mesma temperatura na superfície de deposição.

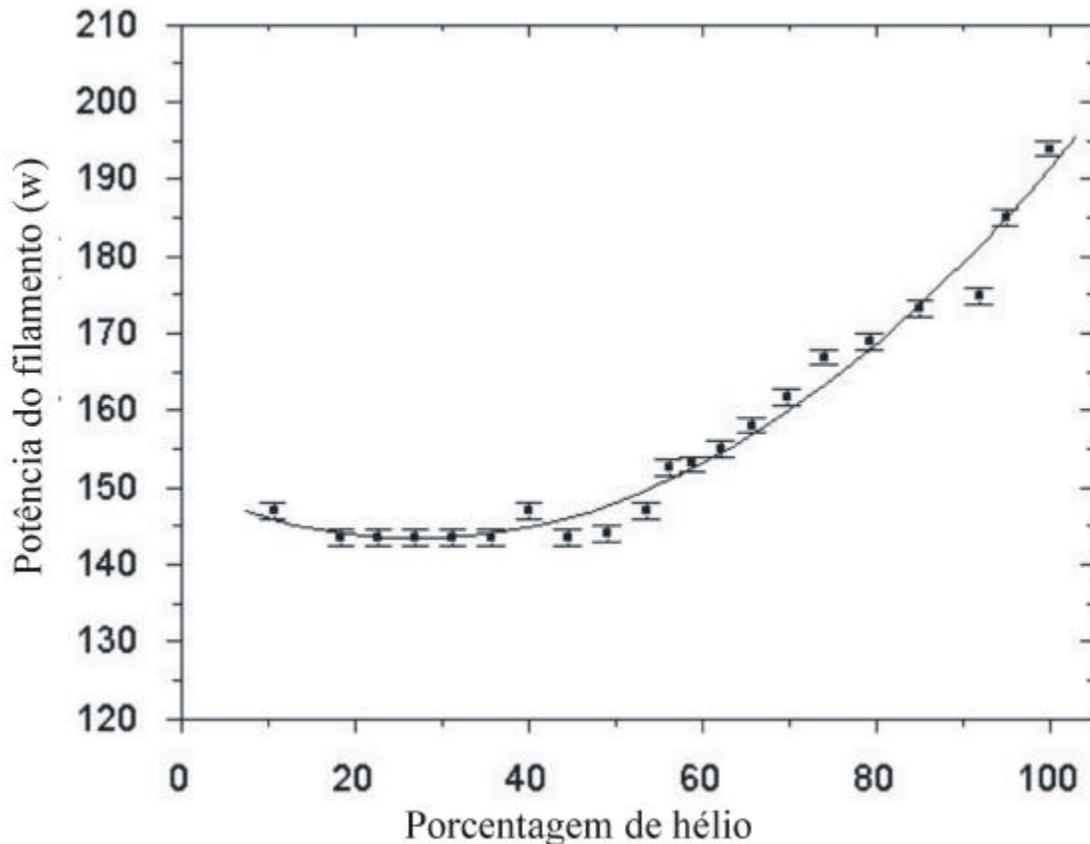


Figura II-4. Potência fornecida ao filamento em função da concentração de hélio.

crescimento no substrato. Assim, além do processo de transferência de calor devido a cinética das colisões, o hidrogênio transfere calor através de processos químicos. Isto pode explicar porque para as concentrações de hélio acima de 40 % vol. (onde ocorre uma diminuição de hidrogênio na mistura) diminui a eficiência da transferência de calor do filamento ao substrato, sendo necessário aumentar a potência fornecida para o filamento para manter a mesma temperatura na superfície de deposição.

Os espectros de Raman típicos são apresentados na Figura II-5. Verifica-se que o pico característico da ligação C-C sp^3 é muito proeminente nos espectros de todas as amostras preparadas na faixa de 0 % vol a 70 % vol de He. A posição deste pico para amostras crescidas com hélio é praticamente a mesma ($1335,1\text{ cm}^{-1}$) enquanto que na amostra crescida sem hélio o pico está posicionado em $1333,4$

cm^{-1} . O pequeno desvio ($\sim 1,7 \text{ cm}^{-1}$) indica que as eventuais tensões estruturais introduzidas por inclusões do gás hélio não foram elevadas. As amostras também apresentam picos pequenos e largos entre $1450 - 1650 \text{ cm}^{-1}$, associados com as ligações de C-C do tipo sp^2 , correspondentes à grafite ou carbono amorfo. Observa-se também aumento relativo da intensidade e largura destes picos com o aumento na concentração de hélio (veja a curva (d) na Figura II-5). Com concentrações de hélio acima de 70 % vol. O espectro Raman muda radicalmente passando a apresentar dois picos pequenos centrados em (1344 cm^{-1}) e (1590 cm^{-1}). Estes picos podem estar relacionados a formação de estruturas de DLC (Diamante quase Carbono) que, segundo a literatura, apresentam picos centrados em ($1345 - 1355 \text{ cm}^{-1}$) e ($1574 - 1590 \text{ cm}^{-1}$) [11-12].

A Figura II-6 apresenta espectros típicos de fotoluminescência das amostras crescidas com várias concentrações de hélio. O pico de Raman correspondente ao diamante está indicado pela letra (R). Podemos observar que as amostras preparadas com adição de hélio apresentam um lóbulo, largo centralizado ao redor de 635 nm. Verificamos que com o aumento da concentração de hélio há um aumento na intensidade e alargamento destes picos, até uma aparente saturação de intensidade, a partir da concentração de 70 % vol. He. Estes picos largos indicam a existência de um grande número de defeitos complexos na estrutura das amostras. Estes defeitos podem ser atribuídos ao processo de desordem na estrutura induzidos pelo hélio durante a deposição e são coerentes com a morfologia dos poros observados nos filmes depositados com concentrações elevadas de hélio.

Também foram observados picos vizinhos e intensos, posicionados aproximadamente em 715 nm e 738 nm. Na amostra preparada com 70 % vol He estes picos convergem aparentemente para um único, com comprimento de onda de 738 nm (a intensidade desses picos excede a escala da Figura II-6). Estes picos podem estar diretamente relacionados com as transições puramente eletrônicas que podem ocorrer nas vacâncias neutras do diamante, da mesma forma que ocorre nos defeitos provocados por radiação [13].

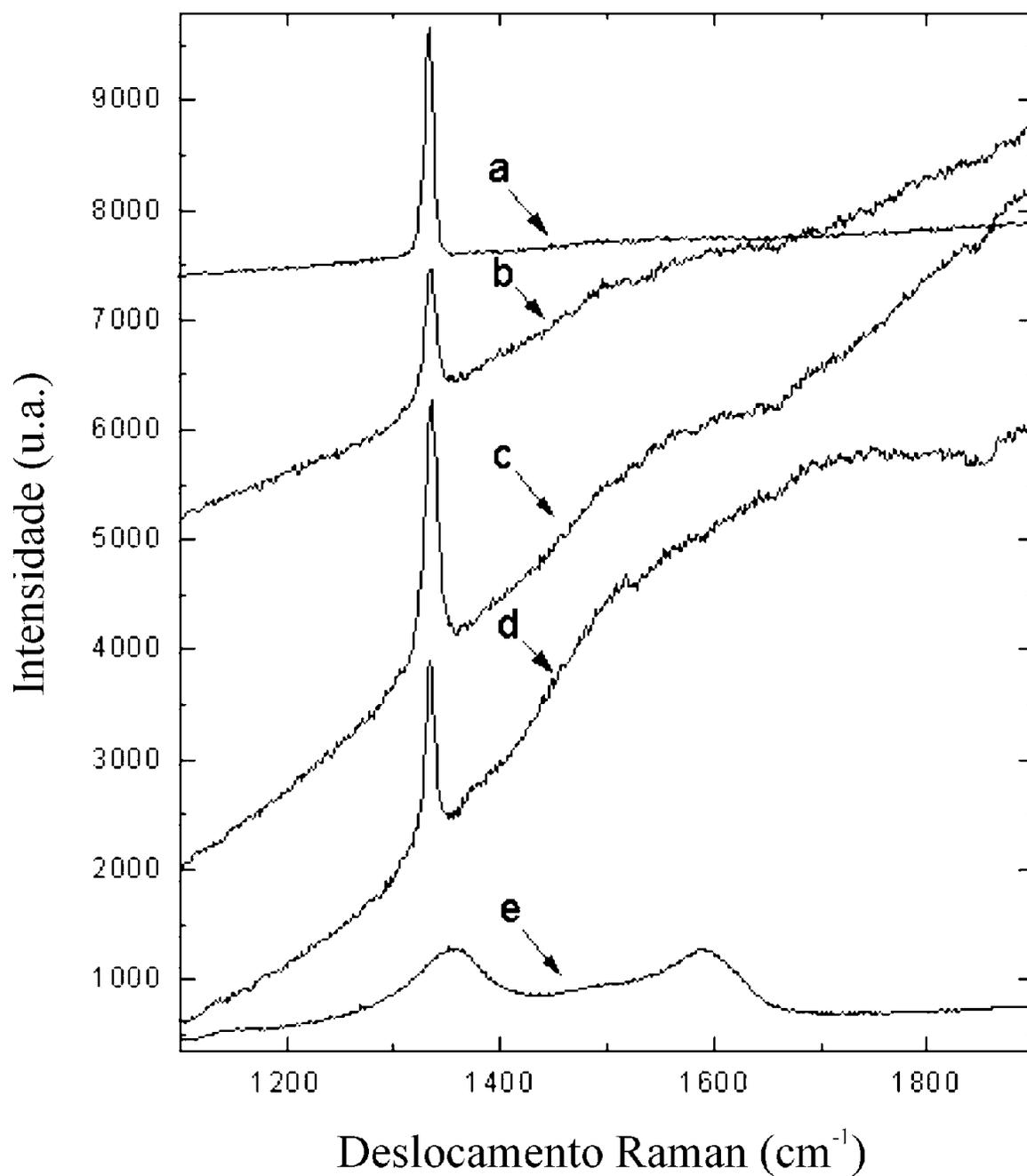


Figura II-5. Espectros típicos de Raman de filmes de diamante, depositados nas concentrações de hélio de (a) 0 % vol., (b) 12 % vol., (c) 25 % vol., (d) 70 % vol. e (e) 95% vol.

Nessas transições os picos de luminescência são muito agudos pois não há necessidade de participação de fonons no processo. Os picos que aparecem em 715 nm e 738 nm não foram identificados, mas podem estar relacionados aos defeitos complexos nas estruturas que distorcem a estrutura do diamante ao redor das vacâncias [14].

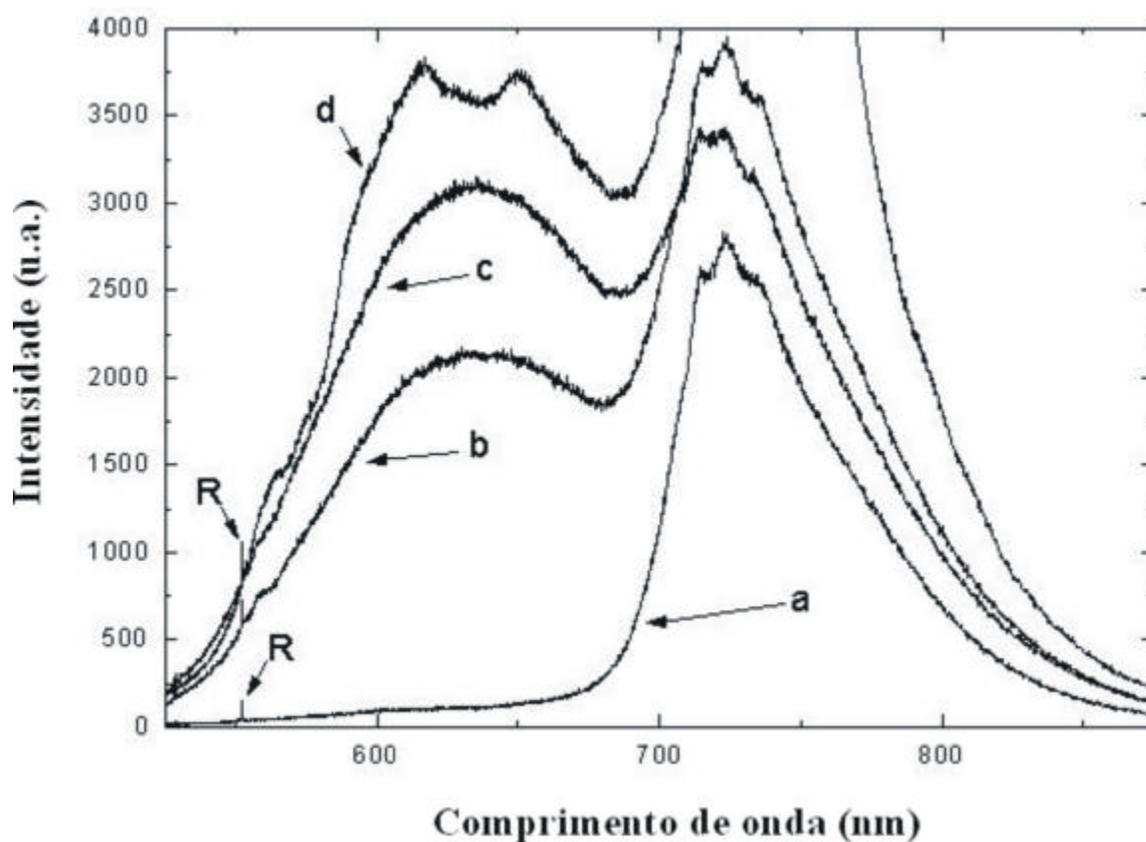


Figura II-6. Espectros de fotoluminescência típicos de filmes de diamante depositados nas concentrações de hélio de (a) 0 % vol., (b) 12 % vol., (c) 50 % vol. e (d) 70 % vol.

4. Conclusões

Demonstramos que com o processo de CVD por filamento quente foi possível a obtenção de diamante com bom facetamento cristalino, mesmo usando até 70 % vol de hélio na mistura gasosa $C_2H_5OH + H_2 + He$. O hélio na fase gasosa influenciou a taxa de crescimento e a estrutura do filme. Até a concentração de 50 % vol. He foi observado um aumento na taxa de crescimento aparente das amostras, o que pode ter sido devido ao aumento dos defeitos das vacâncias no filme ou devido ao aumento do livre caminho médio dos radicais de carbono, devido as características inertes do gás hélio. Acima de 50 % vol. He, foi observado um decréscimo na taxa de crescimento, aparentemente devido a diminuição da concentração do hidrogênio atômico. O aumento da concentração de hélio também provoca um aumento na porosidade do filme e diminuição no facetamento cristalino. Concentrações de hélio acima de 70 % produzem estruturas não diamantíferas.

Verificamos que embora a condução do calor do filamento quente ao substrato é produzida em paralelo pelo hélio e pelo hidrogênio, este último é muito mais eficiente. Na experiência usando 95 % vol. He, para manter a temperatura do substrato constante, foi necessário aumentar a potência fornecida ao filamento de aproximadamente 35 %, em relação ao experimento feito sem o hélio, que é um aumento próximo da diferença nominal entre a condutividade térmica do hidrogênio molecular e do hélio (em temperaturas moderadas).

A luminescência das amostras de diamante crescidas em várias concentrações de hélio indicou a presença de picos largos, centralizados em 635 nm. A intensidade destes picos aumenta com o aumento da concentração de hélio até uma saturação e distorção, para filmes crescidos com 70% vol. He. Estes espectros de luminescência podem ser originados de defeitos complexos que foram provocados pela introdução do hélio no processo de crescimento, como os que existem nas estruturas de carbono amorfo ou de eventuais nanoporos na estrutura do diamante.

Referências

- [1] J.C. Angus and C.C. Hayman, *Science*, **241** (1988) 913.
- [2] W. A. Yarborough and R. Messier, *Science*, **241** (1990) 688.
- [3] B. V. Derjaguin and D. Fedossev, Ch 4 Izd , Nauka , Moscow, USSR 1977.
- [4] K. Tankala and T. DebRoy , *J. Appl. Phys.* **72** (2) (1992) 712.
- [5] O. Matsumoto, H. Toshima and Y. Kanzaki, *Thin Solid Films*, **128** (1995) 341.
- [6] W. Zhu, A. Inspektor, A.R. Badzian, T. McKenna and R. Messier, *J. Appl. Phys.* **68** (4) (1990) 1489.
- [7] H. C. Shih, C. P. Sung and W.L. Fan, *Surf. and Coat. Tech.* **54 - 55** (1992).
- [8] V. Baranauskas, A. Pelet, V. J. Trava- Airoldi, C.A.S. Lima, I. Doi and E.J. Corat, *Appl. Surf. Sci.* **79/80**, (1994) 129.
- [9] R. C. M. Barros, E. J. Corat, N.G. Ferreira, T.M. Souza, V. J. Trava-Airoldi, N. F. Leite and K. Ilha, *Diam. Rel. Mater.* **5** (1996) 1323.
- [10] E.U. Condon and H. Odishaw, Ch 5, Table 5.1, McGraw- Hill, N. York 1967
- [11] R.J. Nemanich and S.A. Solin, *Phys. Rev B* 20 (1979) 392.
- [12] M. Yoshikawa, G. katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, M. Ono, K. Matsumura , *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 2608.
- [13] G. Davies and A. T. Collins, *Diam. Rel. Mater.*, 2 (1993) 80.
- [14] J. T. Ritter, *Solid St. Commun.* **9** (1970) 773.

Capítulo III

Síntese de diamante em neônio e hidrogênio

1. Introdução

Conforme discutimos no Capítulo anterior, o hidrogênio atua em vários mecanismos essenciais na decomposição química a partir da fase vapor (CVD) para o crescimento de diamante. O papel principal é o de catalisador na formação das ligações C-C sp^3 entre os átomos de carbono, favorecendo a deposição de filmes de diamante ao invés do grafite [1-2]. Além disso, o hidrogênio serve também para transportar o calor do filamento ao substrato [3], para transportar os radicais de carbono para a região de reação, assim como exaurir os produtos gasosos do reator [4].

No Capítulo anterior estudamos a diluição dos reagentes com hélio, mas o neônio também é um gás interessante para estudos, pois também é um gás nobre de alta energia de ionização (21,6 eV), não devendo fazer parte dos radicais livres no reator, mas podendo atuar como um diluente na mistura do gás.

O neônio foi previamente utilizado em alguns estudos exploratórios, com CVD excitado por plasma de microondas, visando formar um plasma eletrônico com maior densidade do que os obtidos quando somente o hidrogênio é usado. Essas tentativas não tiveram o sucesso esperado devido a alta energia de ionização do neônio [5-6].

Neste Capítulo realizamos um estudo sistemático dos efeitos da diluição e do uso do neônio na deposição de diamante em um reator CVD de filamento quente, alimentado com a mistura de $C_2H_5OH + H_2 + Ne$ com a concentração de Ne variando de 0 % a 60 % vol.

2. Detalhes Experimentais

O mesmo sistema de deposição química a partir da fase vapor por filamento quente (HFCVD) empregado no Capítulo anterior foi utilizado para o crescimento das amostras [7]. O substrato de silício foi colocado a dois milímetros abaixo do filamento de tungstênio, e a câmara de reação foi alimentada por vapor (0.5 % vol.) de etanol (C_2H_5OH) diluído em hidrogênio e neônio. A pureza desses reagentes era de 99.99 %. Seguindo o procedimento usual do laboratório [8], o substrato de silício foi mergulhado em uma mistura coloidal de pó de diamante, dispersado ultrasonicamente em n-hexano. A proporção de neônio na alimentação do reator foi variada de 0 % a 60 % vol. Ne. A taxa de fluxo total foi regulada com precisão por controladores de fluxo de massa e mantida em 100 ccm (centímetro cúbico por minuto) em condições normais de pressão e temperatura (CNPT). A pressão total da câmara foi mantida em 2500 Pa. A temperatura foi medida através de um termopar posicionado na parte inferior da amostra, sendo mantida em torno de 1130 K. Na ausência do neônio, a potência necessária para manter a temperatura do substrato era de 150 W. Foi utilizado um tempo de deposição de 6h para a maioria das amostras.

A morfologia da superfície das amostras foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura, empregando um JSM-5900 LV MEV. A qualidade química do diamante foi analisada pela espectroscopia Raman, na temperatura ambiente. Foi utilizado um espectrômetro Jobin-Yvon com laser de argônio de comprimento de onda de 514,5 nm e potência de 8 mW.

3. Resultados e Discussões

A Figura III-1 mostra imagens típicas de MEV dos filmes de diamante depositados nas concentrações de neônio (a) 0 %, (b) 12 %, (c) 25 %, (d) 37 %, (e) 50 % e (f) 60 %, respectivamente. Pode-se observar que todas amostras apresentam grãos piramidais bem facetados e superfícies limpas. Até 25 % vol de Ne não observamos nenhuma alteração na morfologia das amostras obtidas sem ou com a adição de neônio (veja a Figura III-1 (a, b, c)). Nas amostras com a adição de neônio entre 37 % vol. e 60 % vol. (veja as Figura III-1 (d, e, f)), observamos que os grãos de diamantes ainda são bem facetados, mas que

aparentemente há um aumento nas falhas entre os grãos. Também aparecem alguns grãos grandes (tamanho lateral $\sim 8 \mu\text{m}$).

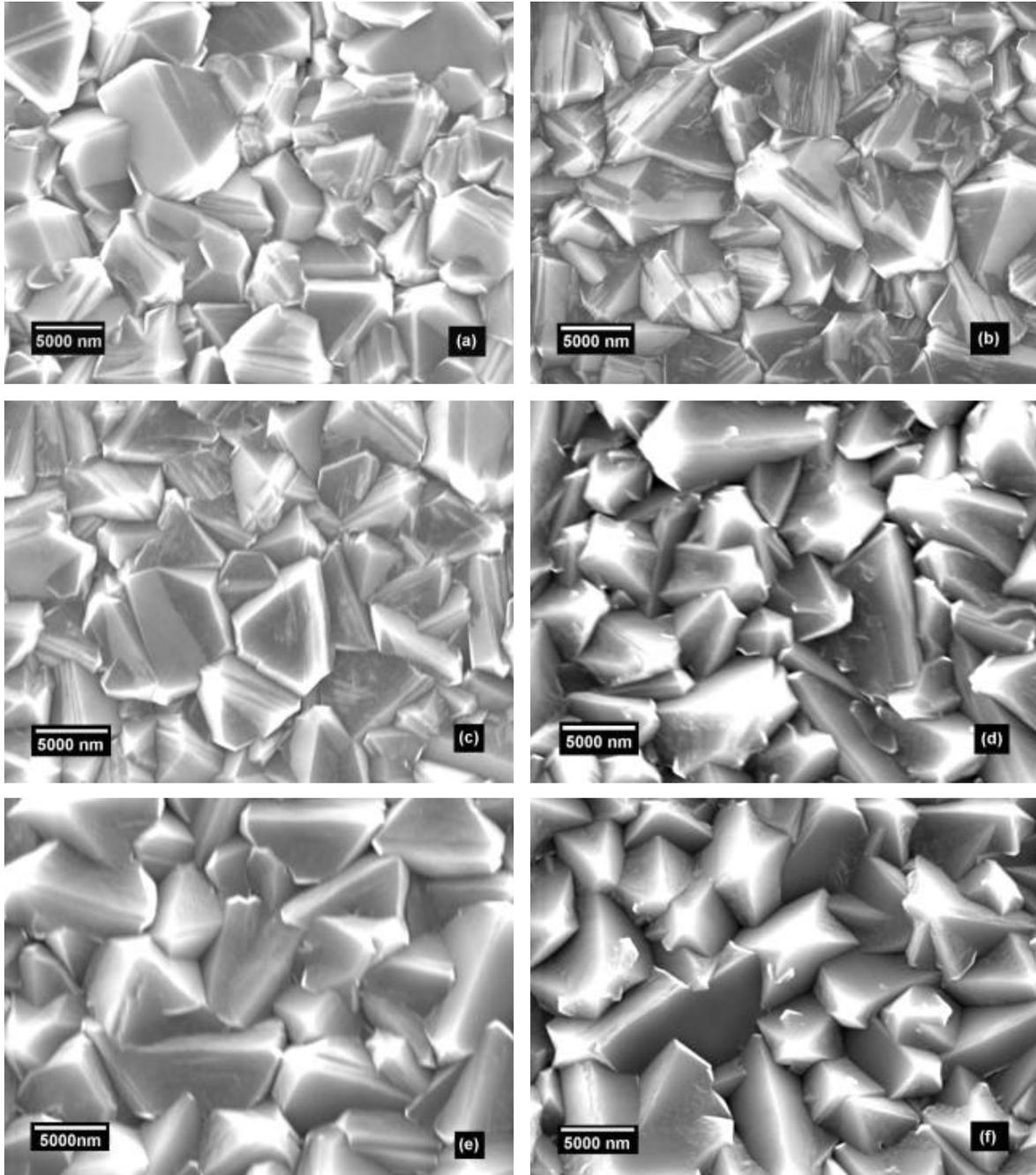


Figura III-1. Imagens típicas de MEV de filmes de diamante depositados na concentração de neônio de (a) 0 %, (b) 12 %, (c) 25 %, (d) 37 %, (e) 50 % e (f) 60 % vol.

A Figura III-2 (a, b) mostra imagens típicas de MEV obtidas pela fratura das amostras na secção transversal. Pode-se observar que as amostras crescidas com adição de neônio na faixa de 25 % vol. a 60 % vol. apresentam uma estrutura colunar menos densa do que as das amostras crescidas na ausência de neônio. A Figura III-2 (a) mostra detalhes da interface entre o substrato de silício e o filme de diamante e a Figura III-2 (b) apresenta a secção transversal na parte central da amostra. Observamos que estas amostras apresentam estruturas do tipo colunar, com muitas falhas. A densidade destas falhas decresce a partir da superfície do substrato para o topo da superfície de crescimento do filme, mas aparentemente não há diferença na densidade das falhas para as amostras depositadas na faixa de 25 % vol. a 60 % vol. de Ne.

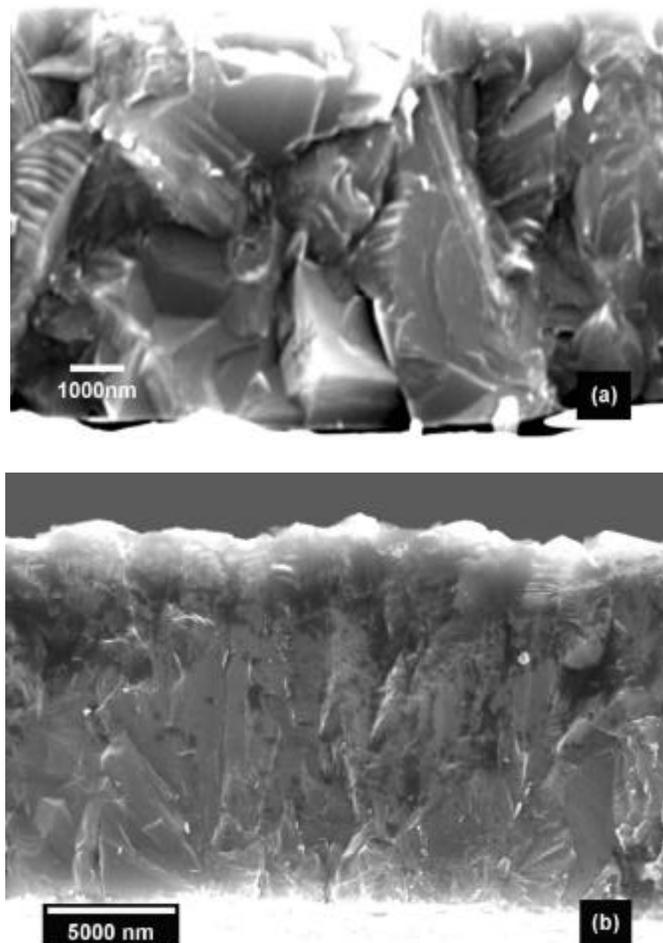


Figura III-2. Imagens de MEV da secção transversal, obtidas por fratura das amostras. (a) A amostra crescida em 25 % vol. Ne, (b) A amostra crescida em 60 % vol. Ne.

A taxa de crescimento do diamante foi ao redor de $1.3-1.6 \mu\text{mh}^{-1}$ ou $2.1-2.5 \mu\text{mh}^{-1}$ quando a concentração de neônio era ao redor de 0 % vol. a 25 % vol., ou de 37 % vol. a 60 % vol., respectivamente. Essas alterações devem ser atribuídas ao aumento da potência do filamento que foi necessário para manter a temperatura do substrato constante. A adição do neônio diminui a transferência de calor do filamento para o substrato devido a baixa condutividade térmica do neônio comparada com a de hidrogênio. Com o aumento da concentração de neônio de 0 % vol. a 60 % vol. é necessário aumentar a potência do filamento ao redor de 14 %.

A Figura III-3 mostra a dependência da temperatura do substrato em função da concentração de neônio com uma potência constante (150 W) aplicada ao filamento. Observamos que as trocas nas temperaturas do substrato foram pequenas (~ 12 K) até ao redor da concentração de 58 % vol. Ne, mas acima dessa concentração a temperatura decresce bastante. Esses resultados indicam, que até a concentração de ~ 58 % vol., a concentração de hidrogênio é suficientemente alta para assegurar a transferência de calor do filamento para o substrato. Portanto, nossas experiências foram limitadas na faixa de concentrações de 0 % vol. a 60 % vol. Ne.

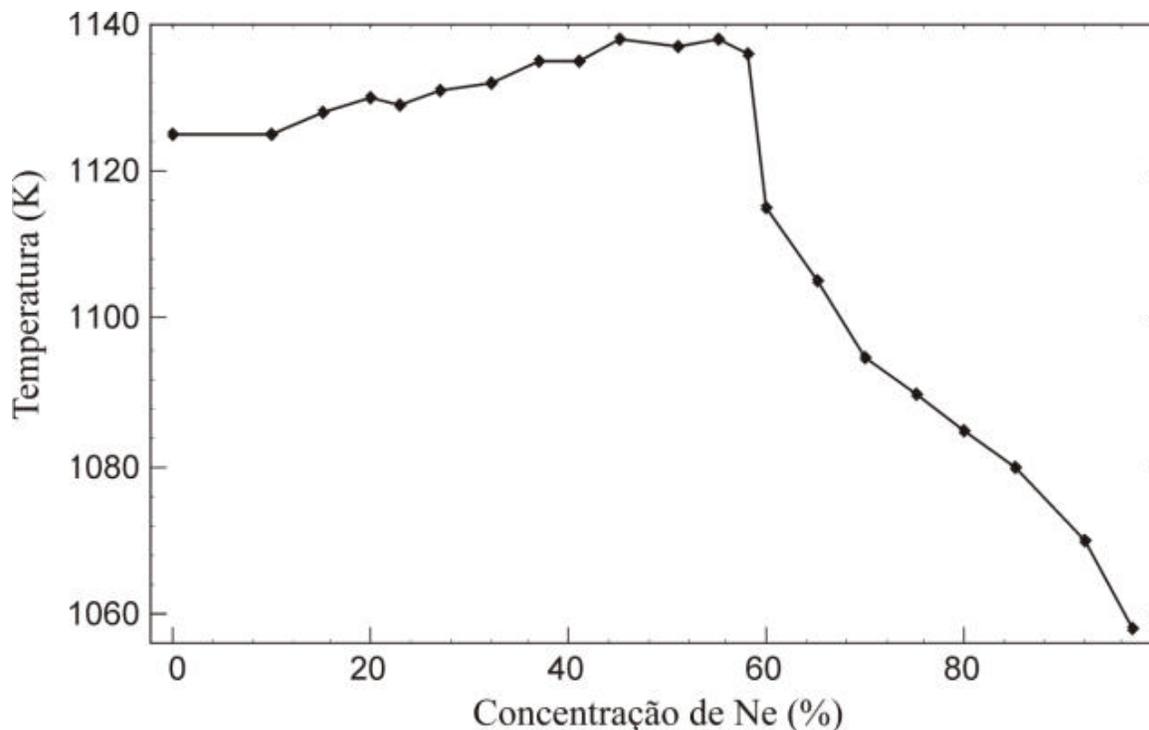


Figura III-3 Temperatura do substrato em função da concentração de neônio na alimentação do reator, mantendo-se a potência constante de 150 W no filamento.

Os espectros de Raman típicos das amostras são apresentadas na Figura III-4. O pico característico das ligações C-C sp^3 é proeminente nos espectro de todas as amostras e praticamente não existem picos ao redor de $1450 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ (com excitação do laser em 514.4 nm), os quais seriam associados com as ligações C-C sp^2 , correspondentes ao grafite ou ao carbono amorfo.

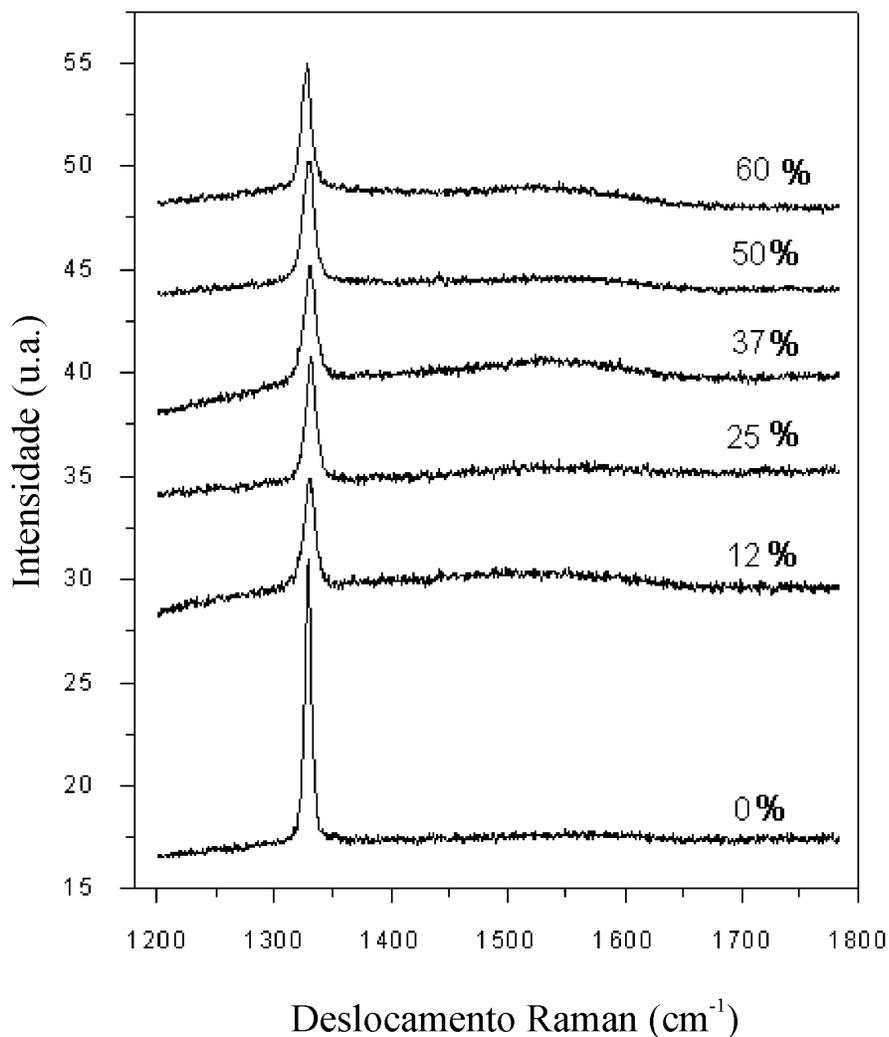


Figura III-4. Espectros típicos de Raman de filmes de diamante depositados com a concentração de neônio variando de 0 % vol. a 60 % vol., conforme indicado.

As posições dos picos do diamante para as amostras crescidas com neônio são praticamente as mesmas observadas para o crescimento das amostras crescidas sem neônio, o que sugere que a tensão estrutural devido a inclusão do neônio na estrutura do filme é muito pequena.

Contudo há um grande alargamento desses picos, para todas as amostras crescidas com neônio independente das concentrações utilizadas. Valores típicos de FWHM (Largura total a meia altura) destas amostras ficaram ao redor de $11,5 \text{ cm}^{-1}$, que é três vezes o valor de FWHM medido para uma amostra crescida sem neônio ($\text{FWHM} = 4,1 \text{ cm}^{-1}$). Esses alargamentos mostram, que muitos defeitos complexos devem existir na estruturas desses materiais, o que é consistente com as falhas observadas nas imagens de MEV.

4. Conclusões

Verificamos que a adição do neonio na mistura gasosa de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2 + \text{Ne}$ aumentou as falhas entre os grãos de diamante, embora tenha sido possível obter diamante com bom facetamento cristalino e de boa qualidade Raman, mesmo usando até 60 % de neônio na alimentação do reator. Essas morfologias são compatíveis com a ação do neônio como um gás nobre diluente, o qual provavelmente minimiza a taxa de crescimento dos materiais hidrogenados, como os que são formados nos espaços inter-granulares do diamante CVD. Além disso, indiretamente, este resultado indica que o hidrogênio, usualmente utilizado em excesso no processo CVD, deve ter também um importante papel no aprimoramento da taxa de crescimento lateral do diamante (ou do diamante hidrogenado) entre os grãos colunares do diamante. O processo de adição de neônio pode ser explorado para fabricar novas formas de diamante micro-cristalino, como por exemplo as pontas de diamante para dispositivos de efeito de campo, que tem grande interesse em potencial na industria de eletrônica.

Referências

- [1] J.C. Angus and C.C. Hayman, *Science*, **241** (1988) 913.
- [2] W.A. Yarborough and R. Messier, *Science*, **241** (1990) 688.
- [3] K. Tankala and T. DebRoy, *J. Appl. Phys.* **72** (2) (1992) 712.
- [4] B.V. Derjaguin and D. Fedoseev, Ch 4 Izd., Nauka, Moscow, URSS 1977.
- [5] W. Zhu, A. Inspektor, A. R. Badazian, T. Mckeenna and R. Messier, *J. Appl. Phys.* 68 (4) (1990) 1489.
- [6] H.C. Shih, C. P. Sung and W.L.Fan, *Surf. and Coat. Tech.* 54 - 55 (1992) 380.
- [7] V.Baranauskas, A. Peled, V. J. Trava- Airoldi, C.A.S. Lima, I. Doi and E.J. Corat, *Appl. Surf. Sci.* **79/80**, (1994) 129
- [8] R.C.M. Barros, E. J. Corat, N.G. Ferreira , T.M. Souza, V.J. Trava - Airol, N.F. Leite and K. Ilha , *Diam. Rel. Mater.* **5** (1996) 1323

Capítulo IV

Efeitos da diluição do etanol com argônio e hidrogênio no crescimento de diamante

1. Introdução

Os gases nobres também estão presentes nos cristais de diamantes naturais, indicando a composição da manta terrestre no tempo que eles foram crescidos, com se fossem uma “capsula do tempo”. A concentração e a composição isotópica desses gases são usadas para identificação da origem e da *geo-genesis* dos diamantes e dos materiais carbonados relacionados [1-2]. Portanto, do ponto de vista científico, é importante identificar o comportamento dos gases nobres no crescimento do diamante não só para entender os mecanismos de seu crescimento mas também a sua ação no processo de inclusão de impurezas e gases nos cristais assim como catálises ou outros efeitos secundários.

O diamante tem sido obtido com grande sucesso usando a técnica de CVD, na qual hidrocarbonetos gasosos são dissociados em uma mistura supersaturada de hidrogênio atômico [3-4]. O hidrogênio suprime as fases concorrentes não diamantíferas [5], dilui os regentes e catalisa a hibridação sp^3 das ligações carbono-carbono.

Nos Capítulos anteriores estudamos a adição de hélio e de neônio no processo de CVD. A adição de argônio também foi estudada em um estudo exploratório com CVD de plasma de microondas, empregando a mistura de $CH_4 + H_2 + Ar$ [6-7]. Verificou-se que, sem hidrogênio, somente fases de grafite ou de DLC (Carbono como Diamante) puderam ser depositadas [8-9] e que, com a adição de argônio foi observado aparentemente um efeito catalítico devido talvez à criação de reações adicionais [6] ou devido a promoção da super saturação dos átomos e íons de hidrogênio, causado pelo aumento na densidade de elétrons no plasma [7]. Neste Capítulo, estudamos o efeito da adição do argônio na deposição de diamante usando um reator CVD de filamento quente alimentado com a mistura $C_2H_5OH +$

H₂ + Ar. Verificamos, que o uso de argônio influencia a taxa de crescimento e a estrutura dos filmes de diamante. As propriedades morfológicas das amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram também analisadas as propriedades de fotoluminescência e de espalhamento Raman.

2. Detalhes Experimentais

As amostras foram depositadas em um reator de filamento quente CVD, conforme descrito na literatura [10], usando na câmara de reação vapor de etanol (C₂H₅OH) (0,5 % vol.) diluído em misturas de hidrogênio e argônio, em diferentes proporções. A concentração de argônio foi variada na faixa de 0 % a 85 % vol., mantendo-se constantes a taxa total de fluxo da mistura 100 ccm (centímetro cúbico por minuto) em condições normais de pressão e temperatura (CNPT) e a pressão da câmara de reação 2500 Pa. A temperatura do substrato foi controlada pela potência fornecida ao filamento e mantida em torno de 1128 K sendo medida por um termopar colocado na parte inferior do substrato. Na faixa de concentração de argônio de 0 % a 40 % na alimentação, a potência típica fornecida ao filamento foi de 144 W. Aumentando a proporção de argônio na mistura do gás, foi necessário aumentar a potência do filamento para manter a temperatura do substrato constante. O tempo total utilizado para cada uma das amostras foi de 6 horas.

Foi utilizado um método especial de pré tratamento do substrato, que consiste em um banho ultrasônico com uma mistura coloidal de pó de diamante (0,25 µm de diâmetro médio) dispersada em n-hexano, visando aumentar a concentração da nucleação de diamante nos primeiros estágios de nucleação [11].

A taxa de crescimento foi calculada medindo-se a espessura média do filme depositado pela imagem da MEV obtida depois de uma fratura na secção transversal da amostra, na parte central do depósito. Tanto a espectroscopia Raman quanto a fotoluminescência foram feitas em temperatura ambiente, utilizando o sistema Renishaw, equipado com microscópio com lentes que permitiram a focalização do feixe de laser com 2 µm de diâmetro. Foi utilizado um laser de argônio de potência de 6 mW e comprimento de onda de 514,5 nm.

3. Resultados e Discussões

A Figura IV-1 mostra imagens de topo de filmes de diamante realizadas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV), depositados com concentrações de (a) 0 % vol., (b) 12,5 % vol., (c) 25 % vol., (d) 57,5 % vol., (e) 63 % vol. e (f) 87,5 % vol. Observamos que na faixa de adição do argônio entre 0 % a 63 % vol. os filmes de diamante apresentam grãos cristalinos bem facetados, com predominância de formas angular, correspondendo as superfícies cristalinas $\langle 111 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$. Observamos também um aumento no tamanho dos grãos (veja a Figura IV.1) e IV.1(d) (em diferentes escalas). Nas amostras crescidas sem argônio (veja a Figura IV-1(a) a média dos tamanhos dos grãos foi de $\sim 2 \mu\text{m}$, enquanto nas amostras crescidas com argônio nas concentrações entre 25 % vol. a 63 % vol. a media dos tamanhos dos grãos foi de $\sim 5 \mu\text{m}$. O aumento no tamanho dos grãos com o aumento nas concentrações de argônio foi também observado no crescimento dos filmes CVD por plasma de microondas, mas com tamanhos de grãos menores [7]. Outra diferença interessante na morfologia é que as amostras crescidas com altas concentrações de argônio (veja a Figura IV-1 (e)), apresentam uma grande separação entre os grãos cristalinos, isto é, há aparentemente ausência de depósitos inter-granulares. Entretanto, se a concentração de argônio é muito alta, há uma completa perda do facetamento cristalino, devido ao aumento pronunciado nos defeitos das vacâncias e a formação de aglomerados grafite que induzem à amorfização dos depósitos (veja a Figura IV.1 (f), para 87,5 % vol. Ar).

A Figura IV-2 (a, b, c) apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas na fratura feita na seção transversal da amostra, de filmes depositados nas concentrações de argônio de: (a) 0 % vol., (b) 25 % vol., e (c) 63 % vol. Essas imagens foram feitas muito próximas do topo da superfície. Como as amostras eram espessas (espessura maior que $6 \mu\text{m}$) as morfologias obtidas nessas imagens refletem o mecanismo de crescimento do diamante com mínima influência da nucleação inicial. Nas amostras crescidas sem argônio foi observada que a estrutura do filme é bastante densa, com grãos romboédricos, indicando que as taxas de crescimento horizontais e verticais são próximas (veja a Figura IV-2 (a)). Nas amostras com a adição moderada de argônio os grãos tendem

a serem agudos e colunares (veja a Figura IV- 2 (b)), e os espaços vazios entre os grãos também são maiores. Essas características sugerem que a adição de argônio provoca um

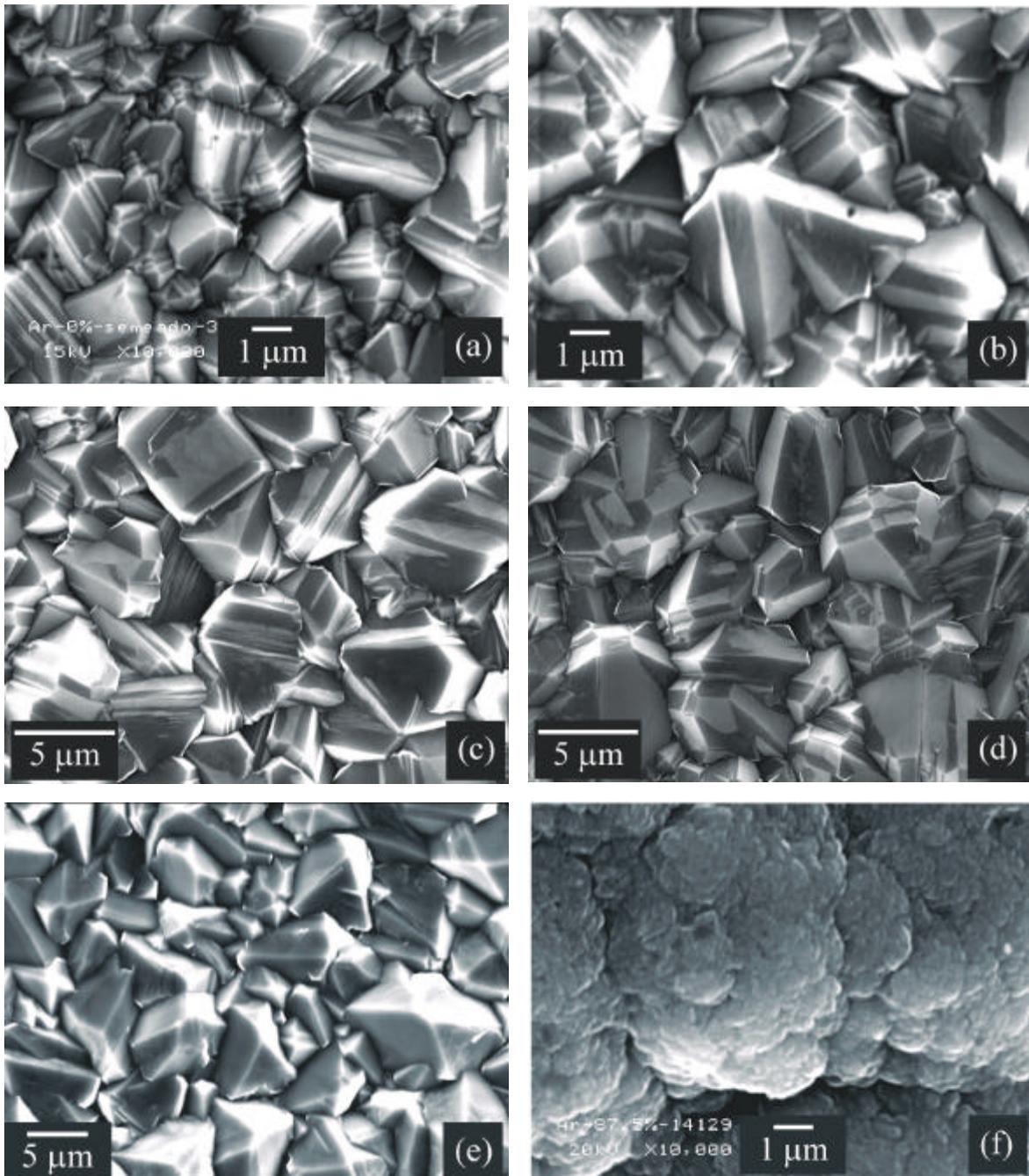


Figura IV-1. Imagens típicas de MEV de filmes de diamante depositados nas concentrações de argônio de (a) 0 % vol., (b) 12,5 % vol., (c) 25 % vol., (d) 57,5 % vol., (e) 63 % vol. e (f) 87,5 % vol. Notar que a barra da escala das imagens (a), (b) e (f) representa 1 μm enquanto nas imagens (c), (d) e (e) representa 5 μm, conforme indicado.

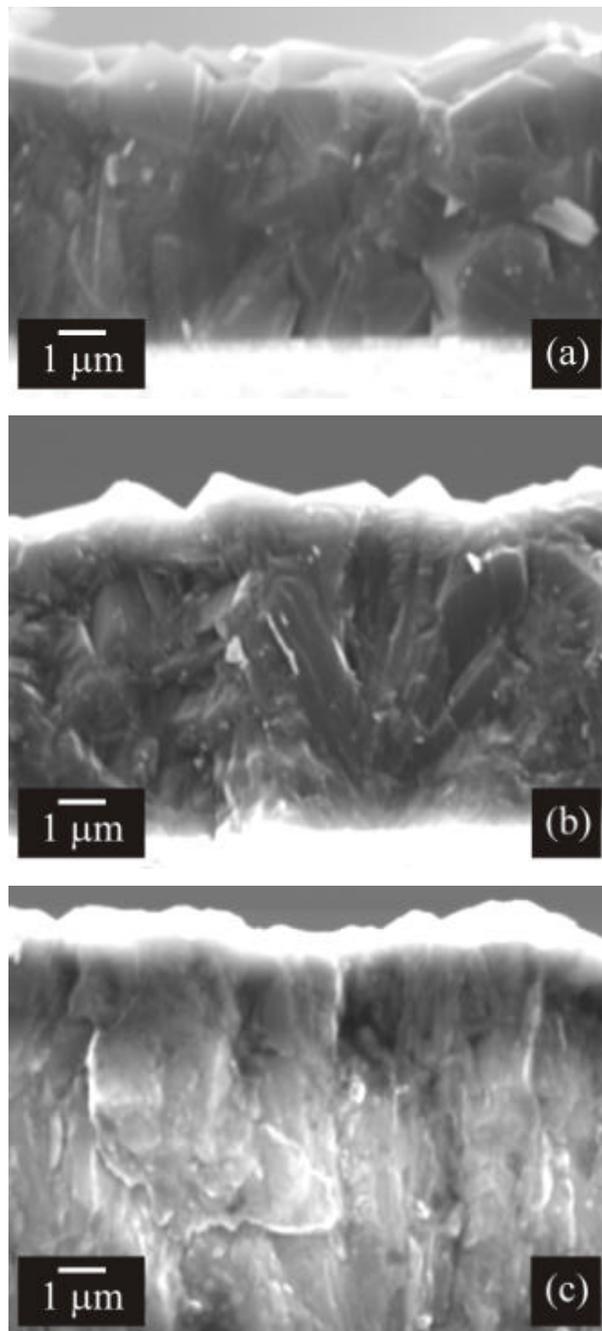


Figura IV-2. Imagens típicas de MEV de seção transversal obtidas por fratura da amostra. Amostras crescida em (a) 0 % vol. Ar, (b) 25 % vol. Ar e (c) 63 % vol. Ar.

aumento na taxa de crescimento vertical comparada com o crescimento da taxa lateral. Com as altas adições de argônio (veja a Figura IV-2 (c)), as falhas parecem aumentar e as superfícies de grãos arredondados aparecem na estrutura.

A Figura IV-3 mostra a dependência da taxa de crescimento do diamante em função da concentração de argônio. Observa-se que a taxa de crescimento aumenta com o acréscimo da concentração de argônio. Na concentração de argônio de 63 % vol. a taxa de crescimento é praticamente três vezes maior que a obtida sem argônio na mistura gasosa. A taxa de crescimento foi determinada medindo-se a espessura média do filme fraturado e dividindo-se pelo tempo de deposição. Portanto, esta taxa de crescimento representa a média vertical do crescimento cujo valor depende da densidade do filme. Em altas concentrações de argônio o filme sofre grandes modificações estruturais e não pode ser classificado como diamante. Por essa razão, a taxa de crescimento foi medida somente até a concentração de argônio de ~ 63 % vol.

A mesma forma de dependência da taxa de crescimento na concentração de argônio foi também observada para o diamante produzido por CVD com plasma de microondas [7]. Efeitos similares também foram observados com a adição de hélio no reator de filamento quente [12]. Nesse caso do CVD com plasma de microondas, o aumento na taxa de crescimento foi atribuído as reações catalíticas que podem ocorrer devido aos altos estados de excitação do argônio[6], ou ao aumento na super-saturação do reator pelos íons de hidrogênio, devido ao aumento da densidade de elétrons no plasma [7]. Neste capítulo IV, a fonte de filamento quente não pode ionizar o argônio, visto que sua energia de ionização é muito alta (15,8 eV). O argônio como os outros gases nobres tem uma alta seção de choque e portanto contribui para o esfriamento dos elétrons emitidos pelo filamento quente, que minimiza a dissociação no filamento, do hidrogênio molecular e do álcool etílico. Este fator tenderia a diminuir a taxa de crescimento. Portanto, acreditamos que o aumento na taxa de crescimento seja devido a outro mecanismo, descrito a seguir: A adição de argônio provoca um aumento na diluição dos radicais formados no filamento, representando um papel similar ao hidrogênio. Devido as características inertes dos gases nobres, não há reação entre o argônio e os radicais formados, portanto os radicais podem ter um alto tempo de vida, aumentando a concentração dos radicais na superfície de crescimento do filme e resultando no aumento da taxa de crescimento. Outro aspecto importante é que a presença do argônio inerte deve permitir um aumento nas ligações do carbono livre na fase gasosa, induzindo também um aumento da concentração de C_2 nesta fase. O aumento da concentração de C_2 com o aumento da concentração de argônio foi detectado por emissão

de espectroscopia óptica no plasma de microondas CVD [7] e na técnica de ablação com laser [13]. O aumento do tempo de vida (ou do livre caminho médio) do radical carbono e o aumento na concentração de C_2 devem contribuir para o aumento na taxa de crescimento. Contudo, com as concentrações altas de argônio (acima de ~ 65 % vol.) ocorrerá falta de hidrogênio atômico, a qual dificultará a deposição do carbono na fase diamantífera.

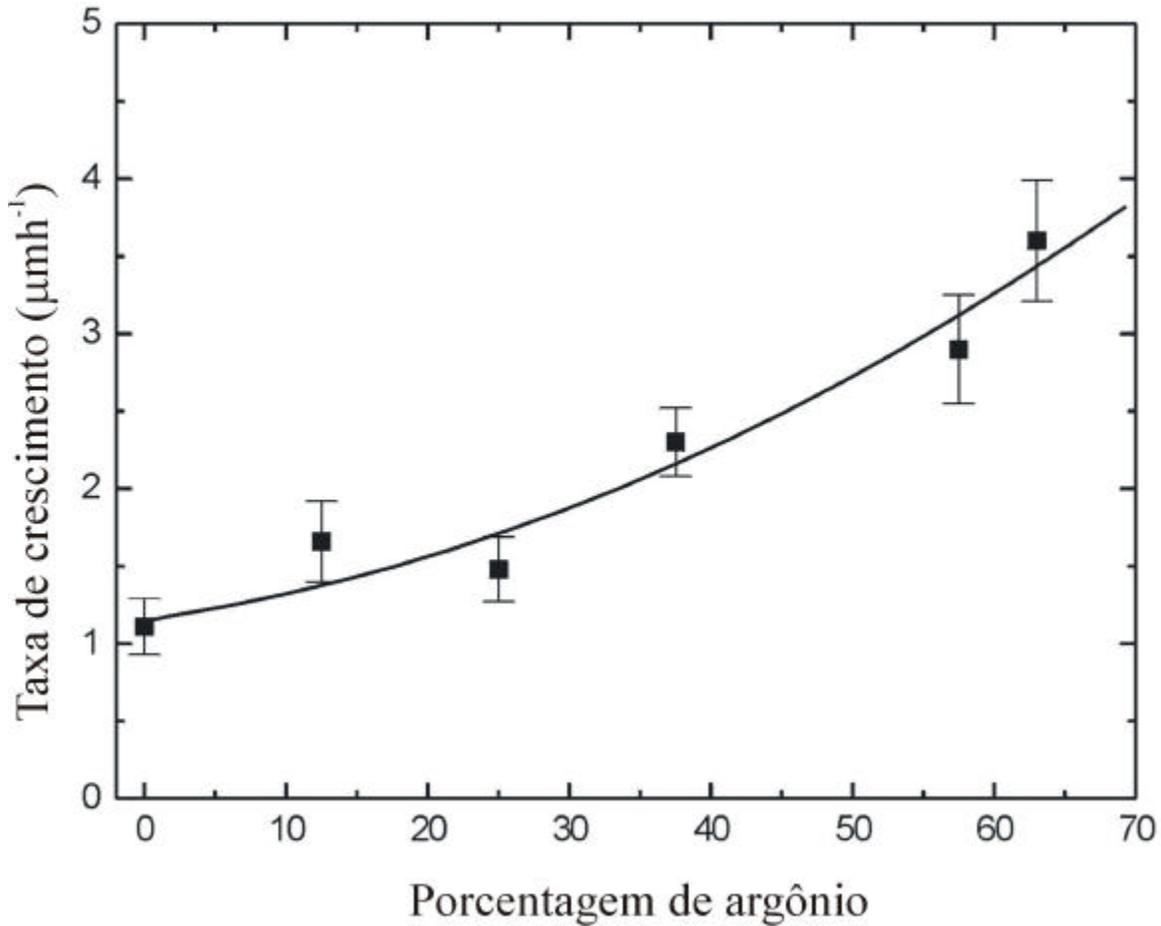


Figura IV-3. Taxa de crescimento do diamante em função da concentração de argônio na mistura gasosa.

A Figura IV-4 mostra a potência aplicada ao filamento para manter a temperatura do substrato constante, em função da concentração de argônio na mistura gasosa. Observamos que na faixa de concentração entre 0 % vol. e ~ 40 % vol., o argônio tem pouca influência no processo de transferência de calor do filamento para o substrato, mas acima da concentração de 40 % vol. a dependência torna-se evidente. As experiências feitas com adição de hélio revelaram resultados similares [12]. Esta dependência demonstra que o

hidrogênio molecular está presente em concentrações entre ~ 60 % vol. e ~ 100 % vol. ele é o principal mecanismo de transferência de calor do filamento para o substrato. Além da transferência de calor via colisão, o hidrogênio molecular também transfere calor através da dissociação química no filamento quente (processo endotérmico) e na recombinação para formar o hidrogênio molecular na superfície do substrato (processo exotérmico). Como na faixa de concentrações de 0 % vol. a 40 % vol. Ar a potência aplicada ao filamento é aproximadamente a mesma, a temperatura do filamento é quase constante e a taxa de crescimento do diamante não deveria ser fortemente influenciada por estas variações. Acima dessas concentrações de Ar a temperatura do filamento é maior, aumentando a eficiência da dissociação, e esse fator pode explicar o aumento não linear observada na taxa de crescimento em altas taxas de concentrações de argônio.

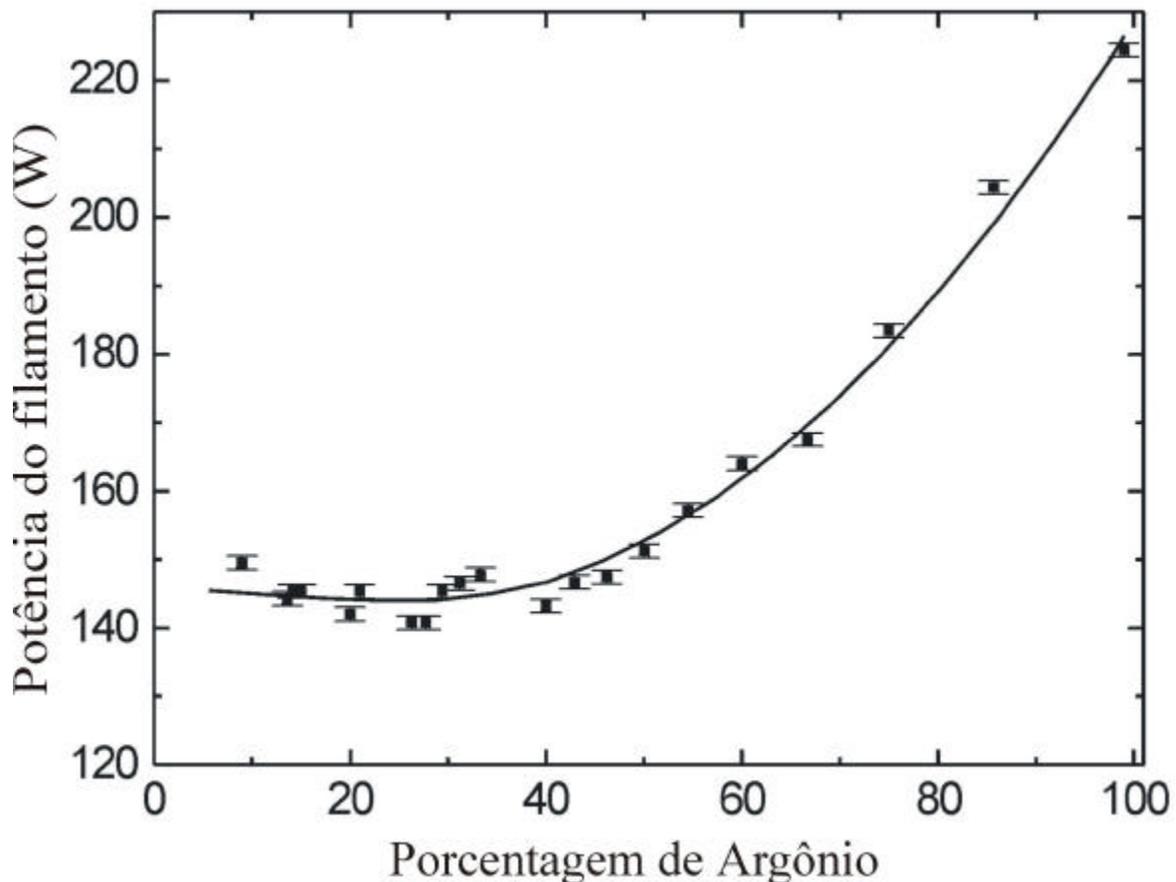


Figura IV-4. Potência fornecida ao filamento em função da concentração do argônio na mistura gasosa.

A Figura IV-5 mostra o espectro típico de Raman das amostras nas diferentes concentrações de argônio. Observamos que todas as amostras preparadas na faixa de 0 % vol. a 65 % vol. Ar, apresentam o pico em 1322 cm^{-1} , o qual é característica de ligação hibridizada sp^3 , relacionada com a estrutura do diamante. Nas análises do espectro Raman, não encontramos nenhuma correlação direta e simples entre o aumento da concentração do argônio com o melhora ou a piora da qualidade do diamante. Por exemplo, comparando o espectro (d) (37,5 % vol.) e (e) (57,5 % vol.) poderíamos dizer que há uma diminuição da qualidade do filme com o aumento da concentração do argônio. Mas se compararmos o espectro (e) (57,5 % vol.) com o espectro (f) (65 % vol.) poderíamos dizer o oposto, visto que há uma melhora na qualidade do filme. Aparentemente estas variações são devidas aos mecanismos caóticos envolvidos no processo de CVD e a influência da morfologia da superfície das amostras nas medidas do espectro Raman. Podemos afirmar portanto, que na faixa de 0 % vol. a 65 % vol. Ar é possível crescer filmes de diamante de boa qualidade. Em concentrações mais elevadas, como por exemplo de 85 % vol. Ar (veja a curva (g) da Figura IV-5) o espectro começa apresentar características relacionadas às estruturas de DLC ou estruturas de carbono vítreo, com dois pequenos picos ao redor de $1345 - 1355\text{ cm}^{-1}$ e $1574 - 1590\text{ cm}^{-1}$ [14-15].

Os espectros típicos de fotoluminescência medidos na temperatura ambiente são apresentadas na Figura IV-6. O pico de diamante é indicado pela letra R. A banda de emissão entre 715 nm e 738 nm é observada, aparentemente composta por três picos. Se examinarmos o espectro da amostra preparada com 0 % vol. Ar concluiremos que esses picos não são diretamente relacionados com o argônio, mas são aparentemente devido aos defeitos ou as impurezas introduzidas no processo de cristalização. As posições desses picos coincidem com o espectro de emissão de transições eletrônica, que ocorrem nos defeitos de vacância neutra na estrutura do diamante (738 nm) e seus lóbulos de transições secundárias [16]. Comparando a luminescência das amostras produzidas a diferentes concentrações de argônio, vemos que a intensidade aumenta para amostras preparadas na faixa de 0 % a 25 % vol. Ar (curvas a, b e c) e decresce para amostras preparadas em altas concentrações (curvas c, d, e, f). Esse comportamento indica que o argônio aumenta a densidade de defeitos de vacância no diamante e produz degenerações (ligações sp^2) na estrutura do diamante (veja espectro f, para 65 % vol. Ar). Em contraste com o espectro

das amostras de diamante preparadas com adição de hélio, não há lóbulos de luminescência ao redor de 635nm [12].

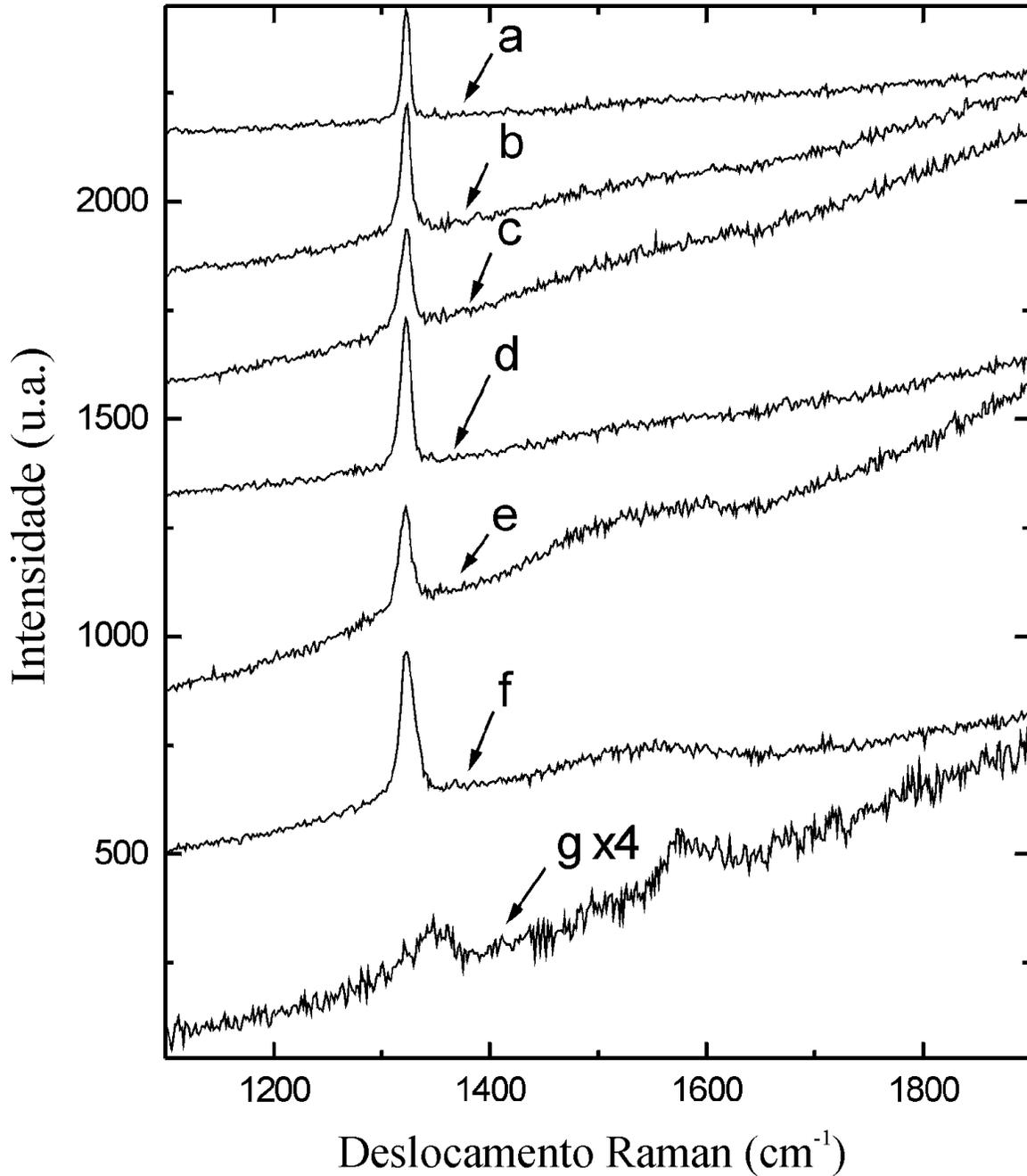


Figura IV-5. Espectro típico de Raman de filmes de diamante depositados nas concentrações de argônio de (a) 0 % vol., (b) 12,5 % vol., (c) 25 % vol., (d) 37,5 % vol., (e) 57,5 % vol., (f) 65 % vol. e (g) 85 % vol. Devido a fraca intensidade do pico do Raman a curva (g) foi amplificada por um fator 4.

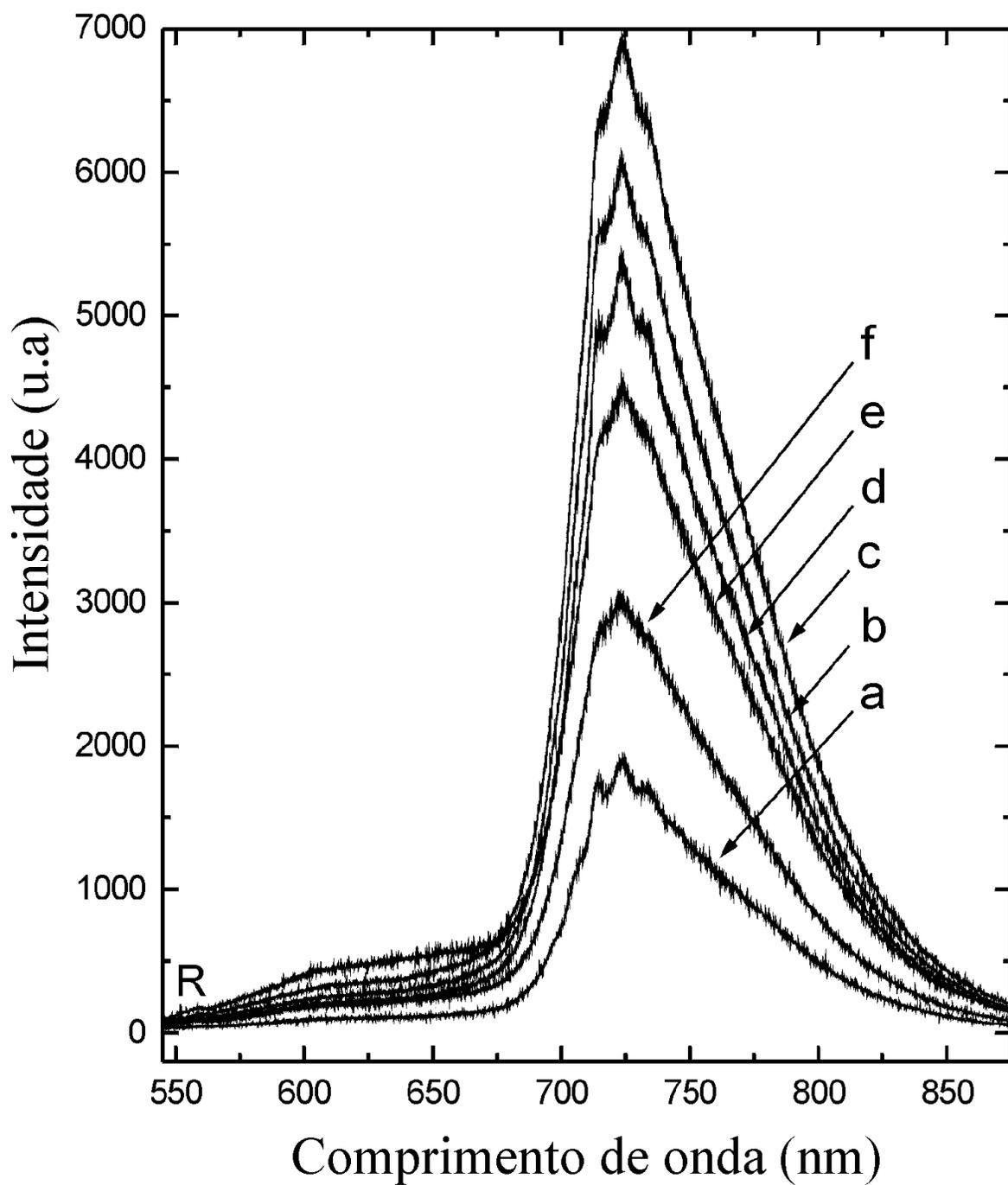


Figura IV-6. Espectros típicos de fotoluminescência de filmes de diamante depositados nas concentrações de argônio de (a) 0 % vol., (b) 12,5 % vol., (c) 25 % vol., (d) 37,5 % vol., (e) 57,5 % vol. e (f) 65 % vol.

4. Conclusões

Neste Capítulo apresentamos os estudos onde foram produzidos filmes de diamante por filamento quente CVD bem facetados, usando até 65 % vol. de argônio na mistura gasosa de $C_2H_5OH + H_2 + Ar$. A adição do argônio induz a um aumento da taxa de crescimento do diamante e no tamanho dos grãos, mas também aumenta os espaços intergranulares. Sugerimos que os resultados experimentais obtidos (até ~40 % vol. Ar) podem ser explicados pelo aumento na diluição dos radicais químicos por um gás inerte, como o argônio. Os radicais dissociados no filamento têm uma cinética diferente da que teriam, se fossem diluídos em hidrogênio puro e assim podem produzir uma concentração maior de ligações de carbono livres na superfície do substrato. A inércia química do argônio também ajuda a aumentar a concentração de C_2 na fase gasosa, a qual pode aumentar a taxa de crescimento do diamante ou aumentar a deposição de aglomerados de grafite. Acima de ~40 % vol. Ar, o aumento da taxa pode estar associado ao aumento na temperatura do filamento que é necessária para manter a temperatura do substrato constante. As concentrações de argônio muito acima de 65 % vol. levam a depósitos de carbono com estruturas ainda desconhecidas. As análises de Raman confirmam que as amostras crescidas na concentração de até 65 % vol. Ar são de diamante de boa qualidade, enquanto que as amostras produzidas em concentrações mais altas produzem estruturas provavelmente de DLC, ou outras. Os espectros de fotoluminescência indicam que adição de argônio provoca um aumento na densidade dos defeitos de vacância neutra na estrutura cúbica do diamante.

Referências

- [1] R. Burgess, L.H. Johnson, D.P. Matthey, J.W. Harris and G. Turner, *Chemical Geology*, **146** (1998) 205.
- [2] D.A. Shelkov, A.B. Verchovsky, H.J. Milledge and C.T. Pillinger, *Chemical Geology*, **149** (1998) 109

- [3] J.C. Angus and C.C. Hayman, *Science*, **241** (1988) 913
- [4] W.A. Yaborough and R. Messier, *Science*, **241** (1990) 688
- [5] B.V. Derjaguin and D. Fedoseev, Ch 4 Izd, Nauka, Moscow, USSR (1977).
- [6] W.Zhu, A. Inspektor, A. R. Badzian, T. McKenna and R. Messier, *J. Appl. Phys.* **68** (4) (1990) 1489.
- [7] H.C.Shih, C.P. Sung and W.L. Fan, *Surf. and Coat. Tech.* **54-55** (1992) 380.
- [8] O. Matsumto, H. Toshima and Y. Kanzaki, *Thin Solid Films*, **128** (1985) 341.
- [9] O. Matsumoto and T. Katagiri, *Thin Solid Films*, **146** (1987) 283.
- [10] V. Baranauskas, A. Pelet, V. J. Trava- Airoldi, C.A.S. Lima, I. Doi and E.J. Corat, *Appl. Surf. Sci.* **79/80**, (1994) 129
- [11] R.C.M. Barros, E.J. Corat, N.G. Ferreira, T.M. Souza, V.J. Trava- Airoldi, N.F. Leite and K. Iha, *Diam. Rel. Mater.* **5** (1996) 1323.
- [12] V. Baranauskas, H.J. Ceragioli, A.C. Peterlevitz, M.C. Tosin and S.F. Durrant , *Thin Solid Films*, in press, 2000
- [13] R.K. Dwivedi and Abhilasha, *Phys. Rev. B* **55**, **4** (1997) 2600.
- [14] R.J. Nemanich and S.A. Solin, *Phys. Rev* **B20** (1979) 392.
- [15] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, M. Ono, K. Matsumura, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 2609.
- [16] G. Davies and A.T. Collins, *Diam. Rel. Mater.*, **2** (1993) 80.

Capítulo V

Nanoestruturas de carbono e diamantes nanocristalinos produzidos usando altas concentrações de argônio

1. Introdução

O conhecimento dos mecanismos da Deposição Química a Partir da Fase Vapor (CVD) envolvidos na deposição das várias formas estruturais de carbono, têm grande importância científica e tecnológica. [1-7]. Nos Capítulos anteriores apresentamos estudos dos efeitos da substituição parcial do hidrogênio por gases nobres na alimentação do reator, visando entender melhor a ação catalítica do hidrogênio para a formação de diamante. Verificamos que podem ser obtidas também novas estruturas de carbono, menos hidrogenadas e não diamantíferas. No Capítulo anterior (Capítulo IV) fizemos um estudo sistemático com a introdução de argônio no reator de CVD de filamento quente [8] que teve como resultado a produção de filmes de diamante bem facetados usando concentrações de até 65 % vol. na câmara de alimentação. As estruturas obtidas em altas concentrações de Ar (acima de até 65 % vol) não foram examinadas com detalhe. Por esta razão, neste capítulo apresentamos uma pesquisa sobre as estruturas do carbono que podem ser obtidas usando argônio nas concentrações de 60 % vol. a 87,5 % vol., com a mistura de $C_2H_5OH + H_2 + Ar$. As morfologias das amostras obtidas foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de espalhamento Raman.

2. Detalhes Experimentais

As estruturas de carbono discutidas no presente trabalho foram depositadas utilizando o mesmo reator de filamento quente para a deposição química a partir da fase vapor (HFCVD) utilizado nas experiências descritas nos Capítulos anteriores [9]. O reator foi alimentado com a mistura de vapor (0,5 % vol.) de etanol (C_2H_5OH), diluído em hidrogênio e argônio em diferentes proporções, nas quais a concentração de argônio variou de 60 % a 87,5 % vol. O etanol foi usado como uma fonte de carbono pois nossa experiência tem demonstrado que provavelmente sua dissociação no filamento produz também radicais contendo oxigênio, os quais são muito eficientes na remoção das fases de carbono não-diamantíferas. O fluxo total de gás (regulado com precisão por um controlador de fluxo de massa) e a pressão foram mantidos em aproximadamente 100 ccm (centímetro cúbico por minuto) em condições normais de pressão e temperatura (CNPT) e 2500 Pa respectivamente. A temperatura de deposição foi controlada pela corrente elétrica fornecida ao filamento e medida através de um termopar posicionado no lado inferior do substrato (placa de silício polida). A temperatura foi mantida em 1130 K. Na ausência do argônio, a potência do filamento necessária para manter a temperatura do substrato era tipicamente de 150 W. Aumentando as proporções de argônio na mistura a potência teve de ser aumentada para manter a temperatura do substrato. Seguindo procedimentos usuais do laboratório [10], antes da deposição o substrato de silício foi preparado por “semeadura” de diamante através do seu mergulho em uma mistura coloidal de pó de diamante (0.25 μm de diâmetro) dispersado ultrasonicamente em n-hexano. O tempo de deposição da amostra foi de 6h.

A morfologia dos depósitos foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscópio JSM-5900LV. As medidas Raman foram realizadas em temperatura ambiente empregando sistema da Jobin Yvon T64000, com laser de argônio de potência 6 mW e comprimento de 514,5 nm.

3. Resultados

A Figura V-1(a) mostra uma imagem típica de MEV da área central de um substrato, de um filme de diamante depositado com argônio na concentração de 65% vol., na câmara de alimentação. Podem ser facilmente observados grãos bem facetados de largura de 2 a 5 μm . O topo da superfície dos grãos esta livre de agregados de carbono amorfo e aparentemente há falta do material depositado intergranular, como é indicado pelo grande numero de falhas entre os grãos. A Figura V-1 (b, c). mostra imagens típicas de MEV obtidas depois da fratura de seção transversal da amostra apresentada na Figura V-1(a). Pode ser observado (veja Figura V-1 (b)), que embora o topo da superfície da amostra apresente uma geometria cristalina, o filme apresenta estruturas completamente porosas, com falhas verticais estendendo- se da superfície do substrato ao topo do filme. A Figura V-1 (c), apresenta uma visão mais ampla da estrutura transversal, indicando também que a espessura do filme do diamante é bem uniforme.

A Figura V-2 (a) mostra uma imagem de MEV de topo de uma amostra depositada com concentração de argônio de 75 % vol.. Esta imagem foi feita sobre a área central do substrato, correspondendo a superfície exatamente abaixo do filamento. Pode ser observado que a textura do filme é formada por uma coalescência de formas arredondadas (bolas), apresentando uma boa área de cobertura, mas com claras evidencias de falha ao redor das "bolas". As "bolas" são de tamanho de 10 a 30 μm e são aparentemente formadas por uma agregação aleatória de pequenos núcleos de carbono, produzindo uma superfície muito rugosa como mostrada na imagem ampliada da superfície das bolas apresentada na (Figura V-2 (b)). Os núcleos tem tamanhos regulares com dimensão de 1 a 2 μm ., portanto a ampliação dessas áreas, (Figura V-2 (c)), mostra que alguns núcleos aparentemente apresentam alguns facetamentos cristalinos, mas sem nenhuma forma identificável.

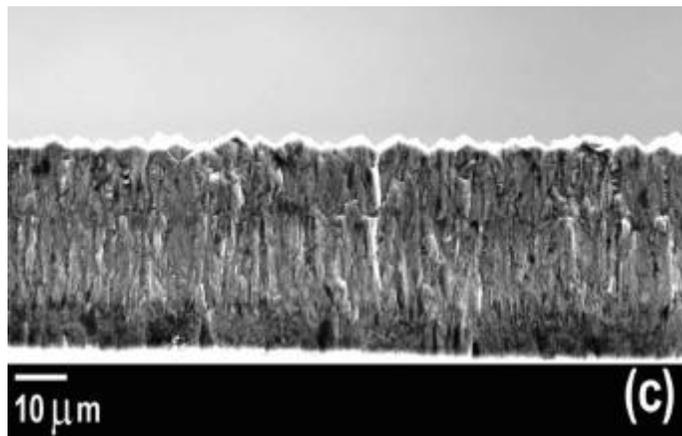
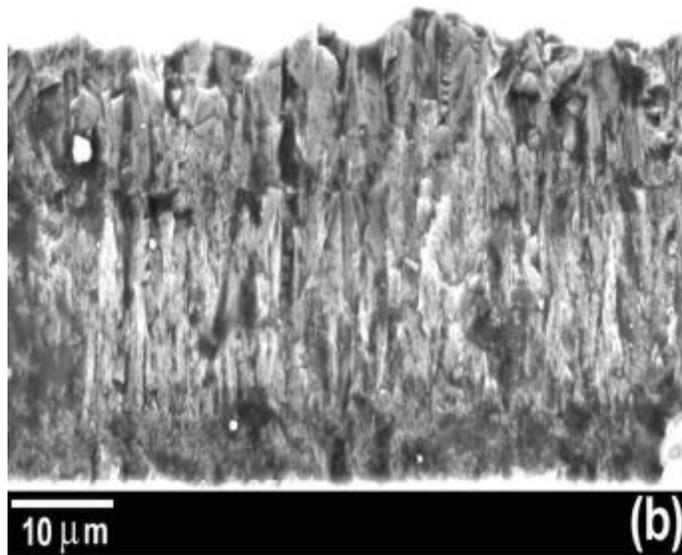
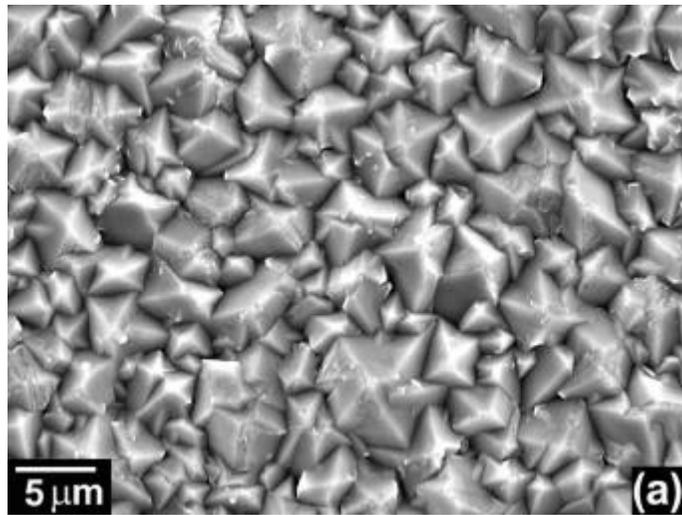


Figura V-1. Imagens típicas de MEV vista de topo (a) e imagens da seção transversal (b, c) de uma amostra de diamante, depositada na concentração de 65 % vol. de Ar.

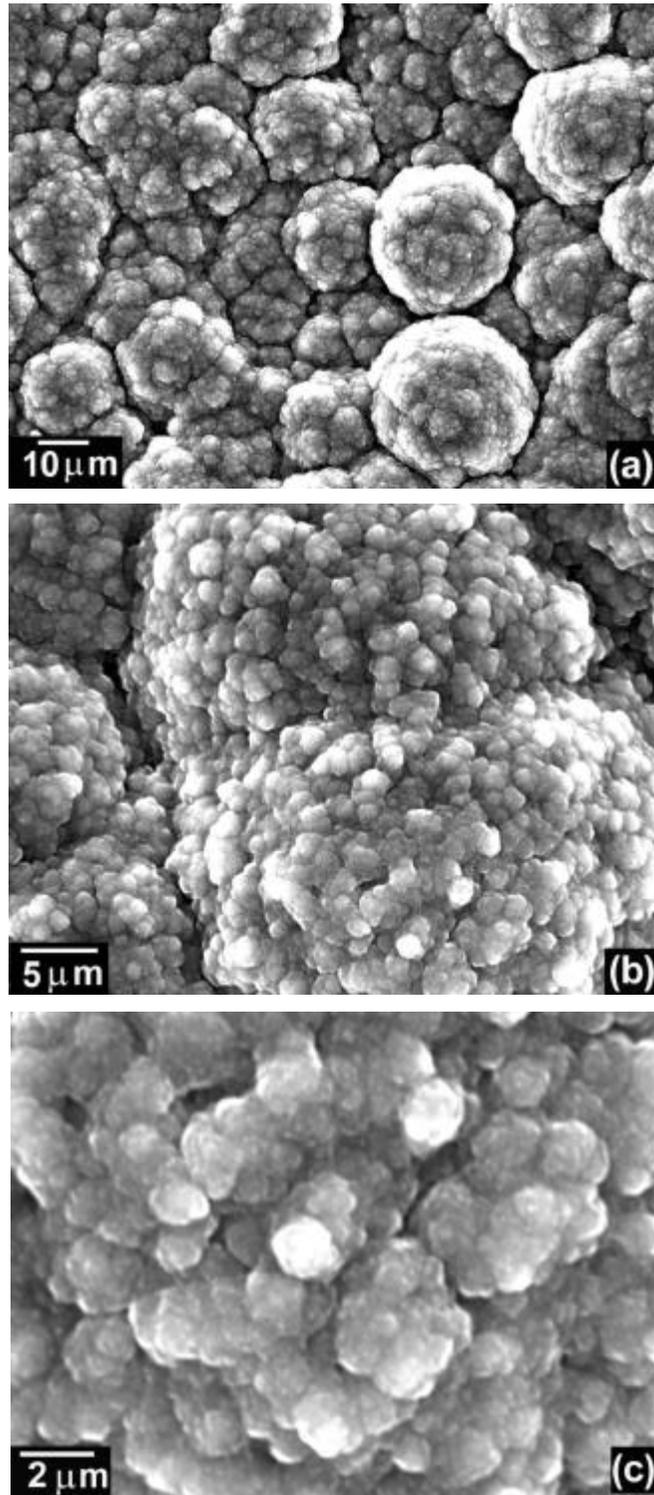


Figura V-2. Imagens típicas de MEV (em diferentes ampliações) realizadas no centro da amostra e crescida com 75 % vol. Ar .

A Figura V-3 (a) mostra uma imagem de MEV de vista lateral, de uma amostra com crescimento na concentração de argônio de 87,5 % vol.. Largas "bolas" de formas esféricas e diâmetro ao redor de 100 μm podem ser observados na superfície do filme. A Figura V-3 (b, c) mostra típicas imagens de MEV obtidas depois da fratura na seção transversal da amostra. Estas imagens revelam que há uma estrutura complexa de camadas formadas pelo menos por quatro camadas, (veja a Figura V-3 (b)). As ampliações das imagens destas estruturas (veja Figura V-3 (c)), mostra que o topo e a camada intermediária exibem alguns agregados, mas sem nenhuma forma identificável. As outras camadas são aparentemente mais densas, sem nenhuma forma granular. É interessante observar o espaço vazio no centro do volume, correspondendo a superfície das "bolas". Acreditamos que esta região foi ocupada por uma semente de diamante depositada na superfície antes da deposição CVD, pelo processo de semeadura. Contudo o diâmetro do pó de diamante usado (0,25 μm) na semeadura é muito menor, que os espaços vazios observados, e talvez outros mecanismos também podem ser responsáveis por este fenômeno. Para manter a temperatura do substrato ao redor 1130 K em todas as experiências, foi necessário aumentar a potência aplicada ao filamento com aumento da proporção de argônio na alimentação do reator. Todos os outros parâmetros que poderiam ser controlados foram também mantidos constantes.

Foi realizada uma experiência adicional, com a temperatura do substrato não controlada para entender a dependência da temperatura do substrato com a concentração de argônio na alimentação do reator (veja Figura V-4). Nesta experiência foi aplicada uma potência constante (150 W) ao filamento. Com pequenas concentrações de argônio a temperatura ficou relativamente constante, mas na faixa de concentração de argônio usada neste trabalho (acima de 60 % vol.) a temperatura decresce significativamente com o aumento da concentração de argônio. A forma dessa curva pode ser explicada pelas diferenças nas condutividades térmicas do argônio e hidrogênio e por suas diferenças em seus processos de transferência de calor. Devido a pequena massa molecular, a condutividade térmica do hidrogênio é 10,5 vezes maior que a do argônio, nas temperaturas moderadas [11]. Adicionalmente nas colisões com o filamento em altas temperaturas as moléculas de hidrogênio são endotermicamente dissociadas em hidrogênio atômico e em seguida são exotermicamente recompostas em hidrogênio molecular durante as colisões

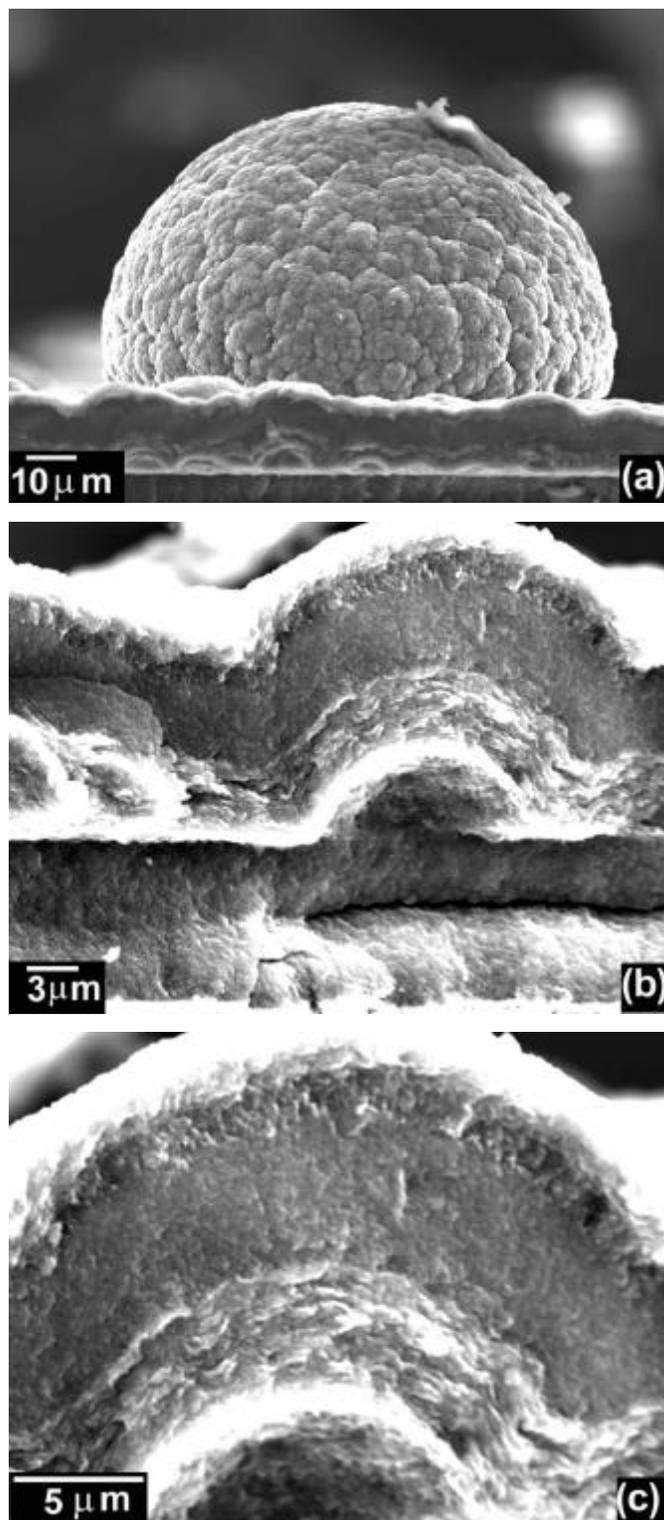


Figura V-3. Imagens típicas de MEV da parte lateral (a) e da seção transversal (b , c) (em diferentes ampliações) das estrutura de “bolas” apresentadas por uma amostra crescida em 87,5 % vol. Ar .

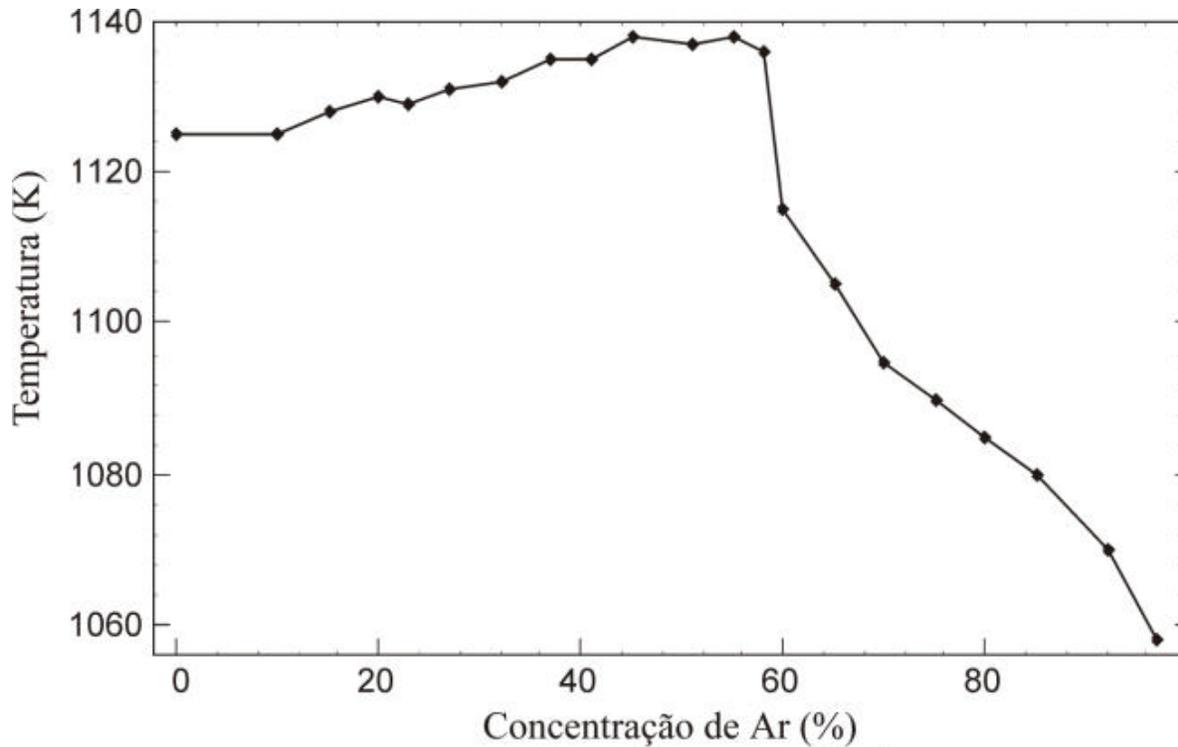


Figura V-4. Dependência da temperatura do substrato com a concentração de argônio na alimentação do reator para uma potência constante de 150 W aplicada ao filamento.

Entretanto todas as experiências de deposição foram feitas com diferentes potências aplicadas ao filamento para manter a temperatura do substrato constante ao redor de 1130 K com o substrato. Portanto, embora a transferência de calor do filamento para o substrato ocorre tanto pelo argônio quanto pelo hidrogênio, este último é mais eficiente, e isto explica porque há um grande decréscimo na temperatura do substrato quando a concentração de argônio é alta, isto é, quando a concentração do hidrogênio é baixa.

A Figura V-5 (a) mostra uma imagem de MEV típica do topo da mesma amostra apresentada na Figura 2 (concentração do argônio de 75 % vol.), mas agora focalizada a poucos milímetros da área central do substrato. Pode ser observado, que o filme apresenta uma morfologia altamente porosa, com grãos preferencialmente coalescidos em pequenos filamentos. A Figura V-5 (b) mostra a imagem ampliada dos grãos, embora alguns facetamentos cristalinos possam ser observados, as superfícies dos grãos é muito rugosa e há também uma sub-estrutura de grãos ainda menores.

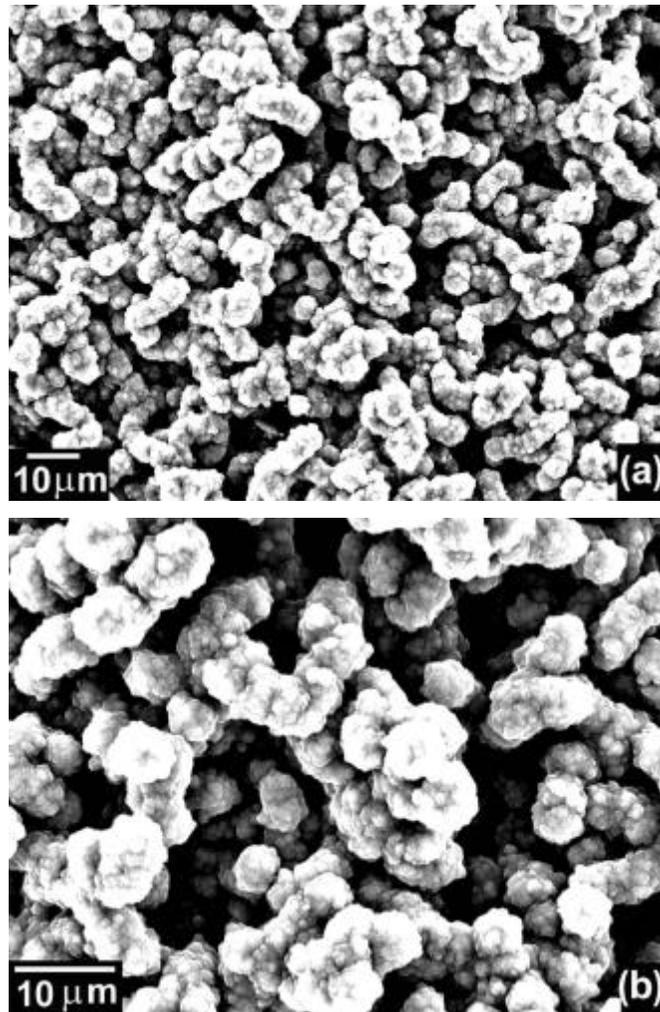


Figura V-5. Imagens típicas de MEV da vista de topo, (em diferentes ampliações) feitas a poucos milímetros do centro da mesma amostra mostrada na Figura V-2 (depositada com 75 % vol. Ar).

O tamanho dos grãos é ao redor de 4 μm , o qual é maior que o tamanho dos pequenos núcleos observados na área central da amostra. Longe da área central existem regiões onde a morfologia das amostras muda radicalmente (Figura V-6 (a)). Podem ser observados muitos filamentos ou fios longos. As imagens de MEV dessas estruturas com maior ampliação (Figura V-6 (b, c)) mostram que os fios têm diâmetros ao redor de 1 μm e características nanométricas na sua superfície, sem nenhuma forma identificável. Alguns desses fios tem borda angular o que sugere a influência de efeitos cristalinos em sua estrutura.

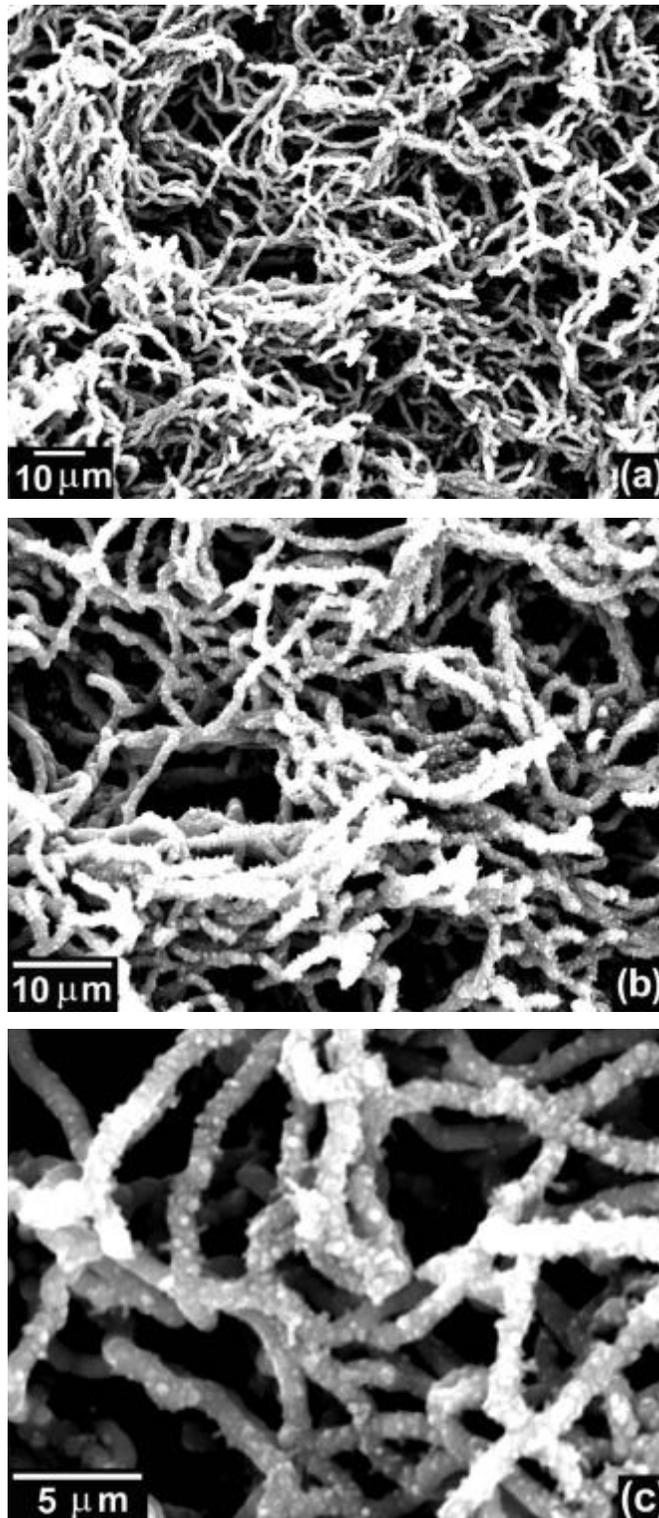


Figura V-6. Imagens típicas de MEV (em diferentes ampliações) de filamentos longos que formam as regiões do tipo de esponja na superfície do substrato (da amostra crescida com 75 % vol. Ar).

Os espectros de Raman das amostras são apresentados na (Figura V-7 (a) e (b)) e correspondem as medidas feitas no centro(curva (a)) ou na borda (curva (b)) da amostra, preparada com concentração de argônio de 60 % vol. O espectro (a) apresenta pico ponteados centrados em 1332 cm^{-1} , que é característico das ligações sp^3 de estruturas relacionada ao diamante, e somente um pequeno pico largo centrado em 1550 cm^{-1} . Na borda da amostra (curva (b)) ao invés do pico do diamante aparece um pico de pequena intensidade e largo de intensidade centrado em 1340 cm^{-1} ; e também há um aumento relativo do pico centrado em 1600 cm^{-1} . Assim, há uma piora na qualidade do diamante do centro em direção a borda da amostra. Este comportamento foi também observado para a amostra crescida na concentração de 65 % vol. e deve ser relacionada com o gradiente horizontal de temperatura, o qual é uma função da distancia horizontal em relação ao filamento. As curvas (c) e (d), correspondem as medidas típicas de Raman feitas na superfície das "bolas" das amostras, depositadas nas concentrações de argônio de 75 % vol. e 87,5 % vol. respectivamente. Ambos os espectros apresentam dois picos pequenos e largos, mas há uma pequena diferença na posição desses picos. Os picos apresentados na curva (c) são centrados ao redor 1350 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} respectivamente, e os picos mostrados na curva (d) estão aproximadamente na mesma posição dos picos mostrados pela curva (b). Assim as curvas (d) e (b) sugerem, que estruturas químicas similares estão presentes, tanto nas "bolas" da amostra depositada na concentração de argônio de 87,5 % vol. e na borda da amostra depositada em 60 % vol. As curvas (e) e (d) correspondem as medidas típicas de Raman feitas nas estruturas esponjosa de fios das amostras depositadas nas concentrações de argônio de 75 % vol. e 77 %vol., respectivamente. Os picos são centrados ao redor de 1350 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} e estando praticamente na mesma posição daqueles da curva (c). O espectro apresentado na Figura V-7(com exceção da curva (a)) podem ser relacionados como estruturas de DLC [12-14] e fulereno [15]. As curvas (e, f) podem também ser relacionadas aos nanotubos de carbono [16-17].

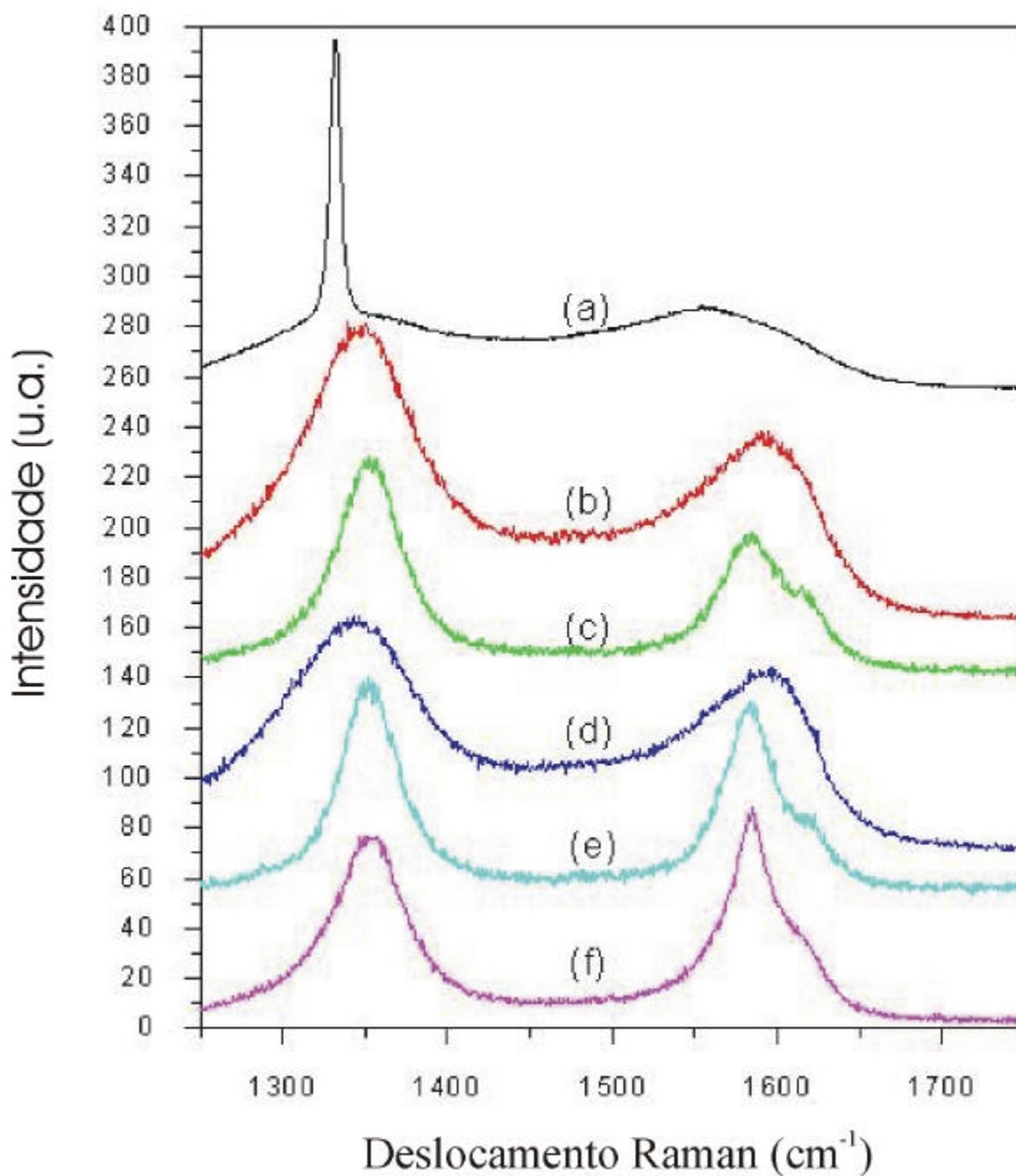


Figura V-7. Espectros típicos de Raman das amostras. As curvas (a) e (b) correspondem aos espectros feitos no centro e na borda de uma amostra depositada com crescimento de 60 % vol. Ar. As curvas (c) e (d) correspondem ao espectro típicos de Raman de medidas feitas na superfície das “bolas” das amostras, depositadas com 75 % vol. e Ar e 87,5 % vol. Ar. As curvas (e) e (f) correspondem aos espectros Raman dos fios de esponjas depositados com 75 % vol. e 77 % vol. Ar.

4. Discussões

A função do filamento quente é produzir uma grande quantidade de hidrogênio atômico pela dissociação do hidrogênio molecular [1] e também decompor a fonte de carbono em radicais de carbono simples ou hidrogenados. Os hidrogênios atômicos também devem atingir o substrato e hidrogenar as superfícies cristalinas de diamante, que assim tornam-se menos propensas a processos de reconstrução da superfície diferente da geometria cúbica [18]. Em uma segunda etapa, devido a forte ligação H-H, os radicais de carbono-hidrogênio e também de hidrogênio atômico devem retirar o hidrogênio da superfície da amostra, permitindo a deposição dos átomos de carbono nos sítios cristalinos previamente ocupados pelos átomos de hidrogênio.

A adição de argônio altera a cinética do processo CVD de varias formas. O movimento browniano dos átomos de argônio altera a difusão e o fluxo convectivo do hidrogênio molecular que alcança o filamento quente, e portanto é esperado uma diminuição da quantidade de hidrogênio atômico. Devido as características de inércia química dos gases nobres, a presença do argônio deve também permitir um aumento na densidade dos radicais livres de carbono (solto ao hidrogênio), e de C_2 na fase gasosa. O aumento na concentração de C_2 com o aumento da concentração de argônio foi detectada por espectroscopia óptica de emissão em experimentos de CVD de microondas[7] e na técnica de ablação com laser [12]. Os átomos de argônio também devem alterar as reações heterogêneas (superfície) pela perturbação na hidrogenação ou por afetar a taxa de transferência dos radicais de carbono na superfície em crescimento.

Experiências anteriores envolvendo a adição de gases nobres na mistura gasosa de C_2H_5OH e H_2 revelaram que a presença de gás nobre altera a taxa de crescimento do diamante, o tamanho dos grãos e aumenta o espaçamento entre os grãos. Filmes de diamante bem facetados foram obtidos usando tanto Ar (até 65 % vol.) [8], He (até 70 % vol.) [19] ou Ne (até 60 % vol.) [20]. A taxa média de deposição das amostras crescidas em Ar e He foi determinada através da proporção da espessura dos filmes fraturados (medidas por MEV e microscopia óptica) e o tempo de deposição. Foi observado que a taxa média de deposição aumenta com o aumento da concentração de argônio (acima de ~ 63 % vol.) ou com aumento da concentração de He (até ~ 40 % vol.) na mistura do gás. Está taxa

média de crescimento, contudo, depende da densidade do filme e nas altas concentrações de argônio (acima de 65 % vol.) os filmes sofrem grandes modificações estruturais e não podem mais serem classificados como diamante.

Neste capítulo, observamos (veja Figuras V-1 e V-5) que elevadas concentrações de argônio (65 % vol. e 75 % vol.) causam aumento das regiões intergranulares. Estas falhas intergranulares foram também observadas em camadas metálicas produzidas pela Deposição Física a partir da Fase Vapor (PVD) em condições dos gases inertes em pressões relativamente altas em temperaturas relativamente reduzidas, tanto por sputtering [21] ou por evaporação [22]. Embora o mecanismo exato pelo qual um gás inerte promove o alargamento das regiões intergranulares no processo PVD ainda é desconhecido [23] alguns autores acreditam que o mecanismo está relacionado com a redução de mobilidade dos átomos adsorvidos [21], ou a absorção do gás residual [24] ou devido às barreiras nas trajetórias dos átomos ao atingir a superfície (sombreamento) [25]. Em nossas experiências de CVD acreditamos que a presença do argônio nas fronteiras intergranulares é equivalente ao sombreamento, que ocorre nos de processo PVD de maneira, que o controle da reação pelo transporte da fase gasosa produz um fluxo não uniforme nas faces do cristal, o qual inibe a taxa de crescimento lateral. O fluxo não uniforme e a redução das mobilidades dos átomos adsorvidos podem também talvez explicar as estruturas em forma de fios (mostradas na Figura V-6) ou das “bolas” de DLC (mostradas na Figura V-3). Crescimentos de estruturas fibrosas e nodulares foram também observadas no processo de CVD de tungstênio sob condições de mobilidade atômica reduzidas [26,27].

5. Conclusões

Verificamos que a substituição parcial de hidrogênio por argônio no reator de CVD de filamento quente permite a formação de diversas estruturas de carbono, indo desde filmes de diamante bem facetados e com falhas de preenchimento verticais (60 - 65% vol. Ar), estruturas em camadas com “bolas” de DLC (75- 87,5 % vol. Ar) e estruturas em forma de esponjas de fios de carbono (75-77 %).

As morfologias observadas neste Capítulo são consistentes com a ação do argônio como um gás nobre tampão, a qual minimiza a taxa de crescimento dos materiais hidrogenados, como as que são formados nos espaços inter-granulares de filmes de diamante colunar obtidos pelo processo CVD ou de materiais intersticiais em outras estruturas de núcleos de carbono. Este processo pode ser utilizado para fabricar novas formas de carbono, desde filmes de diamante nanocristalinos a fios nanométricos de carbono, os quais apresentam grande interesse para indústria de eletrônica.

Referências

- [1] J.C. Angus and C.C. Hayman, *Science* **241** (1988) 913.
- [2] W.A. Yarborough and R. Messier, *Science* **241** (1990) 688.
- [3] B.V. Derjaguin and D. Fedoseev, Ch 4 Izd., Nauka, Moscow, USSR (1977)
- [4] W. Zhu, A. Inspektor, A. R. Badzian, T.Mckenna and R. Messier, *J. Appl. Phys.* **68** (4) (1990) 1489.
- [5] H.C. Shih, C. P. Sung and W.L. Fan, *Surf. and Coat. Tech.* **54-55** (1992) 380.
- [6] O. Matsumoto, H. Toshima and Y. Kanzaki, *Thin Sol. Films* **128** (1985) 341.
- [7] O. Matsumoto and T. Katagiri, *Thin Sol. Films* **146** (1987) 283.
- [8] V. Baranauskas, H.J. Ceragioli, A.C. Peterlevitz, M.C. Tosin and S.F. Durrant, *Thin Sol. Films* (2000), in press
- [9] V. Baranauskas, A. Peled, V.J. Trava- Airoldi, C.S.A. Lima, I. Doi and E.J. Corat, *Appl. Surf. Sci.* **79/80** (1994) 129.
- [10] R.C.M. Barros, E.J. Corat, N.G. Ferreira, T. M. Souza, V. J. Trava- Airoldi, N. F. Leite and , N.F. Leite and K. Iha, *Diam. Rel. Mater.* **5** (1996) 1323.
- [11] E.U. Condon and H. Odishaw, in: *Handbook of Physics*, Ch 5, Table 5.1, McGraw-Hill, N. York 1967.
- [12] R. K Thareja, R. K. Dwivedi and Abhilasha, *Phys. Rev. B* **55** (4) (1997) 2600

- [13] R J. Neimanich and S.A. Solin, Phys. Rev. B **20** (1979) 392.
- [14] M. Yoshikawa, G.Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, M. Ono, K. MAtsumara, Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 2608.
- [15] E. D. Obraztsova, M. Fujii, S. Hayashi, V.L. Kuznetsov, Yu. V. Butenko and A. L. Chuvlinin, Carbon **36** (5-6) (1998) 821.
- [16] W. Li, H. Zhang, C.Wang, Y.Zhang, L. Xy, K. Zhu and S. Xie, Appl. Phys. Lett. **70** (20) (1997) 2684.
- [17] X. Zhao and Y. Ando, Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 4846.
- [18] J.J. Lander and J. Morrison, Surf. Sci. **2** (1964) 241.
- [19] V.Baranauskas, H.J.Ceragioli, A.C.Peterlevitz and S.F. Durrant, Thin Solid Films (2000), in press.
- [20] V. Baranauskas, H.J. Ceragioli, A.C. Peterlevitz and S.F. Durrant, Diamoond Related Materials (2000), in press.
- [21] J.A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. **11** (1974) 666.
- [22] H.A. Beale and W. Grossklaus, Thin Sol. Films **12** (1977) 281.
- [23] J.A. Thornton, Ann. Rev. Mater.Sci **7** (1977) 239.
- [24] A.I.Shaldervan , N.G. Nakhodin, Sov. Phys. Solid State. **12** (1971) 1748.
- [25] J.A. Thornton, V.L. Hedgcoth, J. Vac.Sci. Technol. **12** (1975) 93.
- [26] W.R. Holman, F. J. Huegel, J.Vac.Sci. Technol. **11** (1974) 701.
- [27] W. M. Feist, S.R. Steele, D. W. Readev, in Physics of Thin Films, ed. G. Hass, **5** (1969) 237, New York: Academic.

Capítulo VI

Considerações Finais

Demonstramos que é possível o crescimento de diamante pelo processo de Deposição química a partir da fase vapor (CVD) mesmo com concentrações elevadas de gases nobres como diluentes da fonte de carbono. As diluições máximas obtidas no crescimento de amostras diamantíferas foram de até 60 % para o argônio e o neônio e de até 70 % para o hélio. Observamos que com o aumento da concentração de gases nobres, aparentemente ocorrem falhas de preenchimento de materiais nas regiões vizinhas aos grãos. Acreditamos que o material que se deposita nestas regiões intergranulares no crescimento do diamante sem a adição de gases nobres deve ser de carbono hidrogenado. Por este motivo, nos crescimentos de diamante com alta concentração de gases nobres, a deposição deste material intergranular deve ter sido inibida. Para algumas aplicações, onde, por exemplo, se requer uma condução de corrente preferencialmente na direção colunar, como é o caso dos futuros “displays” de emissão de elétrons por campo elétrico (FEDs), é muito interessante que não exista material intergranular.

Observou-se a forte luminescência em 635 nm dos cristais de diamante crescidos com hélio. A origem deste fenômeno pode estar relacionada à dopagem do diamante com hélio ou estar relacionada com fenômenos de tunelamento decorrentes dos nanoporos formados pela inclusão de hélio no material.

Não tivemos condições de analisar a quantidade de gás nobre incluso nos cristais. Esta medida em geral é feita, no caso dos diamantes naturais, com a destruição das amostras em alto vácuo e a medida direta da concentração dos gases efluentes. Não é um procedimento usual e simples de ser realizado sem uma instrumentação adequada. Seria muito interessante poder medir a quantidade dos nobres incluídos nas amostras e compará-los com as amostras de diamante natural, onde em geral a concentração é alta.

Observou-se que é possível, pela adição de gases nobres, produzir-se diamante poroso. Este material têm um potencial para inúmeras aplicações tecnológicas pois pode ser utilizado no futuro para a fabricação de filtros, membranas, próteses, etc. No caso de

filtros e membranas, a vantagem do diamante é a sua alta resistência contra ataques químicos, o que deve possibilitar a fabricação de filtros muito mais duráveis e com maior facilidade para reciclagem. Outra característica muito importante deste processo é que o diamante pode ser depositado recobrendo substratos de diferentes geometrias. Assim, é possível a fabricação, por exemplo, de tubos porosos, os quais podem ser mecânicamente mais adequados para a utilização como filtros do que as membranas. O diamante poroso também deve ter um grande potencial para a utilização em próteses. Além da biocompatibilidade do diamante com os seres vivos, as próteses porosas permitem que o material biológico em recuperação possa se estruturar sobre os poros ou através dos poros.

Estudos futuros podem preparar estes diamantes com dopagem de boro, por exemplo, tornando estes materiais muito atrativos para a fabricação de eletrodos para baterias ou para células de combustível. Em ambos os casos é importante a utilização de materiais porosos pois estes possuem uma área muito maior do que os eletrodos planos. Os diamantes porosos também poderão ser utilizados como suporte de filmes para processos catalíticos.

Com concentrações de gases nobres acima de 60 % observou-se a formação de diversos tipos de estruturas de carbono. Estas estruturas devem ser pesquisadas com maior detalhe pois com certeza também poderão ter aplicações tecnológicas importantes. As “esponjas” de micro e nano-fios de carbono podem ser formadas de micro e nanotubos e fulerenos. Desta forma, este processo pode talvez ser aprimorado para a produção de nanotubos e de fulerenos de uma forma mais limpa e direta. Normalmente estas estruturas são obtidas por processos de filtração da fuligem produzida por descargas em arco elétrico, o que encarece e dificulta a obtenção de materiais puros. Apesar do presente trabalho da tese ter dado maior enfoque à questão das amostras de diamante, os resultados das amostras obtidas com concentrações elevadas de gases nobres, demonstra que há um enorme campo ainda para ser explorado.

Gostaria que estas considerações finais servissem de estímulo para que outros pesquisadores se dediquem também a esta área, mas não poderia deixar de agradecer aqui aos vários pesquisadores, professores e estudantes que me ajudaram a chegar até estes resultados.