



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

ESTUDO DO CRESCIMENTO DE FILME DE DIAMANTE ATRAVÉS DO
ATAQUE À GRAFITE PELO HIDROGÊNIO EM UM REATOR DE DEPOSIÇÃO
QUÍMICA A VAPOR ATIVADO POR FILAMENTO QUENTE

Leonardo Iusuti de Medeiros

Trabalho de Iniciação Científica em Engenharia e Tecnologia Espaciais, Área de
concentração em Ciências e Tecnologias de Materiais e Sensores orientada pelo Drs.
Jerônimo dos Santos Travelho e Mauricio Ribeiro Baldan

INPE
São José dos Campos
2007

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A meus pais a quem devo todas as coisas boas que aprendi.

A meus amigos do LAS, que me ensinaram muito.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais - LAS, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

A meus orientadores Prof. Dr. Jerônimo dos Santos Travelho Prof. Dr. Mauricio Ribeiro Baldan e pela oportunidade, orientação e apoio na realização deste trabalho.

A Prof. Dra. Neidenêi Gomes Ferreira, pelos ensinamentos e apoio na realização deste trabalho

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo a respeito do processo de ataque à grafite pelo hidrogênio com o intuito de elucidar o crescimento de filmes de diamante em um reator de deposição química a vapor ativado por filamento quente onde apenas a grafite é a única fonte de carbono. Aspectos morfológicos e estruturais são analisados sistematicamente através de imagens de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de espalhamento Raman tanto na grafite (antes e após o ataque do hidrogênio) como nos filmes de diamantes obtidos. Nestas análises, a taxa de nucleação e crescimento do filme de diamante sobre o substrato apresentou forte dependência em relação à temperatura da grafite. Os resultados obtidos mostraram que a erosão química da grafite pelo hidrogênio provocou mudanças estruturais na sua superfície. Tais alterações da rede cristalina da grafite foram investigadas a partir da relação I_D/I_G que apresentou um valor máximo em 900°C quando comparada com a superfície da grafite a temperatura ambiente antes do ataque do hidrogênio. Nos filmes crescidos com um tempo de deposição de 15 minutos sob temperaturas na grafite de 600 e 700°C foram verificadas as maiores taxas de nucleação, enquanto que, para tempos de crescimentos de 30 minutos os filmes estão contínuos, apresentando superfícies totalmente cobertas e grãos entre 1 e 3 μm com uma boa qualidade de diamante, principalmente para temperaturas de 600 e 700°C. Em geral, a morfologia dos filmes de diamantes crescidos a partir de uma fonte sólida de carbono é semelhante às encontradas em deposições de diamantes convencionais, onde os espectros Raman obtidos mostram um pico característico em 1332 cm^{-1} e uma banda de carbono em, aproximadamente, 1550 cm^{-1} de baixa intensidade. Resultados a respeito da dissolução do carbono, em estado sólido na grafite, pela ativação de espécies da fase gasosa e redeposição de átomos de carbono na forma de diamante no filme foram verificados pelo cálculo da eficiência do processo de ataque à grafite pelo hidrogênio que resultam indiretamente na formação do diamante (*EP*). Tal eficiência foi calculada através de uma relação entre as medidas de massa da grafite perdida e da massa de diamante ganha após a deposição no substrato. Contudo, os principais parâmetros para o crescimento de diamante, tais como: pressão, temperatura e fluxo foram variados e um máximo de eficiência *EP* foi alcançado para pressões de 30 Torr, temperatura de 700°C e fluxo de hidrogênio em 100 sccm.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1 A Grafite	04
2.1.1 Produção	04
2.1.2 Estrutura cristalina.....	05
2.1.3 Grau de ordenamento	07
2.2 Processo de ataque à grafite pelo hidrogênio	12
2.2.1 Difusão do hidrogênio na grafite	14
2.2.2 Captura e transporte do hidrogênio na grafite	18
2.2.3 Planos da rede cristalina da grafite que são atacados pelo hidrogênio e Reações na superfície da grafite	21
2.3 Crescimento do diamante	26
CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL	31
3.1 Sistema utilizado	31
3.1.1 Funcionamento do sistema	32
3.2 Preparação das amostras.....	34
3.3 Preparação da grafite	35
3.4 Experiências realizadas	35
3.5 Técnicas de caracterização	36
CAPÍTULO 4 - NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO	37
4.1 Análise morfológica da grafite	37
4.2 Análise estrutural da grafite.....	41
4.3 Nucleação do diamante em relação à temperatura da grafite	46
4.4 Pureza do filme de diamante	50
CAPÍTULO 5 - VARIAÇÃO DE PARÂMETROS DE CRESCIMENTO	55
5.1 Variação da temperatura.....	56
5.2 Variação de pressão	60
5.3 Variação de fluxo	63
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES	68
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

LISTA DE FIGURAS

2.1	Estrutura cristalina da grafite ideal.....	5
2.2	Representação de estrutura cristalina na grafite cuja célula unitária é romboédrica..	6
2.3	Diagrama esquemático de materiais carbonosos não grafitizável, parcialmente grafitizável e grafitizável.....	8
2.4	Comparação entre os espectros Raman da (a) HOPG e (b) grafite comum (comercial).....	10
2.5	Imagem de AFM (0.33 x 0.33 μm) da superfície da grafite após bombardeamento de hidrogênio atômico.....	13
2.6	Difusão por lacuna.....	15
2.7	Difusão por interstício.....	15
2.8	Gráfico de Arrhenius da difusividade do hidrogênio na grafite.....	16
2.9	Correlação entre a retenção do hidrogênio versus (a) constante de rede c_0 (b) área superficial do cristalito.....	19
2.10	Diagrama de energia para o ataque do hidrogênio a superfície da grafite. Os círculos claros e escuros representam os átomos de carbono e hidrogênio, respectivamente.....	22
2.11	Diagrama que representa o crescimento do filme de diamante em que é possível verificar a reação do hidrogênio induzindo a produção de radical metil e a recombinação de hidrogênio na superfície de crescimento. Os círculos maiores representam os átomos de carbono, os círculos menores os átomos de hidrogênio e cada haste uma ligação química.....	27
2.12	Reação química entre hidrogênio e metano na região de ativação.....	28
2.13	Estrutura atômica da grafite, lonsdaleite e diamante. Cada círculo representa um átomo de carbono e cada reta a ligação química entre eles. Note que a diferença entre a lonsdaleite e o diamante consiste em uma estrutura do tipo “barco” encontrado na lonsdaleite.....	29
3.1	Diagrama do sistema HFCVD; (1) Entrada de gás; (2) Região de ativação; (3) Filamentos de tungstênio; (4) Porta substrato; (5) Controlador de pressão; (6) Controlador de fluxo; (7) Válvula de escape; (8) Válvula principal; (9) Bomba de vácuo.....	32
3.2	Foto do reator HFCVD utilizado. Internamente estão: (1) Suporte de substrato; (2) Suporte de filamento; (3) Entrada de gases; (4) Termopar.....	34
4.1	Imagens MEV (x100) da interface entre as regiões atacadas e não atacadas das amostras de grafite após 1 hora de exposição ao hidrogênio. Onde em (a), (b), (c) e (d) correspondem a temperaturas na grafite de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente.....	38
4.2	Imagens MEV (x1000) da região atacada das amostras de grafite após 1 hora de exposição ao hidrogênio. Onde em (a), (b), (c) e (d) correspondem a temperaturas na grafite de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente.....	39
4.3	Imagens MEV (x7500) da região atacada das amostras de grafite após 1 hora de exposição ao hidrogênio. Onde em (a), (b), (c) e (d) correspondem a temperaturas na grafite de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente.....	40

4.4	Espectro Raman da grafite comercial polida usada com fonte de carbono.	41
4.5	Alguns dos espectros Raman das grafites que sofreram erosão devido ao ataque de hidrogênio nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900°C para tempos de exposição de 60 minutos usados na verificação das alterações da estrutura cristalina da superfície.	43
4.6	Evolução do grau de ordenamento na grafite em função da temperatura (a) razão de intensidade entre as bandas D e G (I_D/I_G) e da razão de largura a meia altura entre as bandas G e G' indicadas por (b) Δv_G e (c) $\Delta v_{G'}$	44
4.7	Imagens MEV (x10000) de filmes de diamantes crescidos em 15 minutos a partir da grafite. Onde em (a), (b), (c) e (d) correspondem a temperaturas na grafite de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente.	47
4.8	Imagens MEV (x10000) de filmes de diamantes crescidos em 30 minutos a partir da grafite. Onde em (a), (b), (c) e (d) correspondem a temperaturas na grafite de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente.	48
4.9	Imagens MEV (x1000) de filmes de diamantes crescidos em 60 minutos a partir da grafite. Onde em (a), (b), (c) e (d) correspondem a temperaturas na grafite de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente.	49
4.10	Cada uma das quatro curvas sobrepostas representa um dos cinco pontos do filme de diamante crescidos com um tempo de deposição de 15 minutos, onde em (a) corresponde a 600°C, em (b) 700°C, (c) 800°C e (d) 900°C.....	51
4.11	Cada uma das quatro curvas sobrepostas representa um dos cinco pontos do filme de diamante crescidos com um tempo de deposição de 30 minutos, onde em (a) corresponde a 600°C, em (b) 700°C, (c) 800°C e (d) 900°C.....	52
4.12	Cada uma das quatro curvas sobrepostas representa um dos cinco pontos do filme de diamante crescidos com um tempo de deposição de 60 minutos, onde em (a) corresponde a 600°C, em (b) 700°C, (c) 800°C e (d) 900°C.....	53
4.13	Quantidade de diamante como função da temperatura da grafite para os três estágios de crescimento: 15, 30 e 60 minutos.	54
5.1	Imagens de MEV das superfícies dos filmes de diamante com aumento de 10000x. As imagens (a), (b), (c) e (d) correspondem aos crescimentos de diamantes ocorridos às temperaturas na grafite de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente.	57
5.2	Espectros Raman dos filmes de diamante com variação de temperatura. As curvas (a), (b), (c) e (d) correspondem aos crescimentos de diamantes ocorridos às temperaturas na grafite de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente.	58
5.3	Imagens de MEV das superfícies dos filmes de diamante com aumento de 10000x. As imagens (a), (b), (c) e (d) correspondem aos crescimentos de diamantes realizados sob pressões de 20, 30, 40 e 50 Torr, respectivamente.	60
5.4	Espectros Raman dos filmes de diamante com variação de pressão. As curvas (a), (b), (c) e (d) correspondem aos crescimentos de diamantes realizados sob pressões de 20, 30, 40 e 50 Torr, respectivamente.....	61
5.5	Imagens de MEV das superfícies dos filmes de diamante com aumento de 10000x. As imagens (a), (b), (c) e (d) correspondem aos crescimentos de diamantes ocorridos com fluxo constante de gás hidrogênio em 200, 300, 400 e 500 sccm, respectivamente.	63

5.6 Espectros Raman dos filmes de diamante. As curvas (a), (b), (c), (d) e (e) correspondem aos crescimentos de diamantes ocorridos com fluxo constante de gás hidrogênio em 100, 200, 300, 400 e 500 sccm, respectivamente.....	65
5.7 Gráficos das eficiências do processo de ataque à grafite pelo hidrogênio que resulta na formação indireta do diamante (<i>EP</i>) em função da temperatura, da pressão e do fluxo.....	67

LISTA DE TABELAS

2.1 Comparação entre os coeficientes de difusão de trítio na grafite e HOPG com diferentes técnicas.	17
5.1 Tabela da eficiência do processo de ataque a grafite resultando na formação indireta do diamante com o uso da técnica HFCVD nas temperaturas da grafite em 600, 700, 800 e 900°C.	59
5.2 Tabela da eficiência do processo de ataque à grafite resultando na formação indireta do diamante com o uso da técnica HFCVD em pressões internas de reator de 20, 30, 40 e 50 Torr.	62
5.3 Tabela da eficiência do processo de ataque à grafite resultando na formação indireta do diamante (<i>EP</i>) com o uso da técnica HFCVD sob fluxo de gás hidrogênio em 200, 300, 400 e 500 sccm.	66

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A	- Angstrom
A_d	- Área sob a curva de diamante no espectro Raman
AFM	- <i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de força atômica)
A_i	- Áreas sob as curvas das bandas grafíticas no espectro Raman
C_d	- Carbono tipo diamante
cm	- Centímetros
CVD	- <i>Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição química a vapor)
D	- Difusidade
EP	- Eficiência do processo de ataque à grafite pelo hidrogênio resultando indiretamente na formação do diamante
eV	- Eletron-volt
HFCVD	- <i>Hot Filament Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição química a vapor assistida por filamento quente)
HOPG	- <i>High oriented pyrolytic graphite</i> (Grafite pirolítica altamente orientada)
I_D/I_G	- Razão entre as intensidades dos picos D (1355 cm^{-1}) e G (1580cm^{-1}) no espectro Raman
INPE	- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
K	- Kelvin
LAS	- Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
°C	- Grau Celsius
sccm minuto)	- <i>Standart cubic centimeter per minute</i> (Centímetro cúbico padrão por minuto)

STM	- <i>Scanning Tunneling Microscopy</i> (Microscopia de varredura por tunelamento)
T	- Temperatura
Δv_G	- Largura a meia altura da banda G
$\Delta v_{G'}$	- Largura a meia altura da banda G'
μm	- micrometros

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O diamante é um dos materiais mais fascinantes para a humanidade, e desde a antiguidade este extraordinário sólido possui um altíssimo valor comercial. Isto se deve à sua grande beleza aliada à ampla aplicabilidade que abrange as áreas tecnológicas, industriais e comerciais em todo o planeta. A característica que torna o diamante um material tão importante é a sua dureza elevada aliada a baixíssima taxa de desgaste possuindo assim um baixo coeficiente de atrito, comparável ao teflon, além disso, o diamante é ópticamente transparente desde o visível até o ultravioleta, possui condutividade térmica que é cinco vezes maior que a do cobre, inerte quimicamente e um isolante elétrico quase perfeito, mas quando dopado torna-se um excelente semicondutor.

Desde o século XVIII vários centros de pesquisas pelo mundo exploram a síntese de diamante para a obtenção e domínio a respeito desta importante e estratégica tecnologia. Como produto destas pesquisas cientistas japoneses desenvolveram a técnica de deposição química a vapor ativada através de filamento quente para síntese de filmes de diamante a baixa pressão em 1960. Eles buscavam maiores taxas de crescimento comparada com a técnica desenvolvida pela General Electric Company na década de 50 e que ainda hoje é usada na fabricação de diamante em pó, utilizando alta temperatura e alta pressão.

A técnica de deposição química a vapor é amplamente utilizada e estudada, geralmente com o uso de gases hidrocarbonetos diluídos em hidrogênio como fontes das moléculas de radical metil necessárias para a formação do filme de diamante (HSU, 1987; HARRIS et al., 1990; HARRIS, 1990; CHOW et al., 1994; YANG et al., 2004; SPEARS, 1994; DAVIS, 1993). Porém, é conhecido que o processo de formação e crescimento do diamante também é possível com o uso apenas da grafite e do hidrogênio (HSU, 1987; DUBRAY et al., 1992; CHOW et al., 1994; WOO et al., 1997;

REGEL e WILCOX, 2000; SHIN et al., 2001; YANG et al., 2004). Devido à escassez de trabalhos que esclarecem o crescimento de diamante a partir de uma fonte sólida de carbono é feita aqui uma ampla pesquisa neste assunto, ou seja, uma análise de como é possível o surgimento de um material tão nobre por meio de um material simples como a grafite. Apesar de ser um material simples, a grafite possui propriedades mecânicas e eletrônicas importantes aos interesses industriais (WILCOX, 1979), mas o propósito aqui apresentado focaliza conhecer a grafite para que se possa entender de que forma é possível que ocorra uma conversão indireta do carbono retirado da grafite em diamante.

Do ponto de vista atômico, a estrutura cristalina da grafite é composta de anéis hexagonais formadas por carbonos sendo esta uma forma comum ao diamante. Porém, é amplamente conhecido que a grafite tem como característica ser um ótimo lubrificante, ou seja, é um material extremamente mole. Então, um ponto interessante é entender como o carbono contido na grafite se transforma em diamante. Com isso, verifica-se que o hidrogênio possui um papel fundamental em meio a este processo que é formar a molécula de radical metil. Todavia, este processo não acontece de maneira tão simples, existe um compromisso cinético-químico que permite tal fenômeno.

No capítulo 2 será apresentada a revisão bibliográfica, onde estão citados alguns trabalhos que demonstram a estrutura cristalina da grafite e suas principais características, o processo de ataque à grafite pelo hidrogênio, as reações na superfície da grafite e a formação do diamante.

A parte experimental realizada para obtenção de filmes de diamante com o uso de grafite e gás hidrogênio está descrito no Capítulo 3, onde são apresentados: o sistema utilizado, a preparação das amostras e da grafite e as técnicas utilizadas para as devidas caracterizações dos filmes obtidos.

No Capítulo 4 é mostrado um conjunto de resultados que evidenciam a forte influência da temperatura na erosão da grafite e nas taxas de nucleação do substrato. Aqui, são mostradas as regiões atacadas e não atacadas pelo hidrogênio na grafite.

Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos com a variação dos parâmetros de temperatura, pressão e fluxo. Os resultados consistiram nas análises quantitativas e qualitativas através das técnicas de caracterização já citadas, mas com um interessante conjunto de dados a respeito da eficiência do processo de ataque à grafite pelo hidrogênio resultando indiretamente na formação diamante.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões a respeito deste assunto e sugestões para trabalhos futuros.

No Capítulo sete estão as referências bibliográficas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem como objetivos fazer uma revisão bibliográfica e discutir os fundamentos dos processos de sintetização do diamante através do ataque à grafite pelo hidrogênio atômico em um reator de deposição química a vapor ativado por filamento quente. Inicialmente, é feito um estudo da grafite visando entender algumas teorias existentes que explicam como ocorre o processo de interação entre o hidrogênio e a grafite. Em seguida, são analisadas as reações de superfície que formam os precursores do diamante e a partir destes concluir este capítulo com a formação da rede cristalina do diamante.

2.1 A Grafite

2.1.1 Produção

O termo grafite refere-se a um material específico, constituído apenas do elemento carbono. Existem dois tipos de grafite: a natural e a artificial. A natural é um mineral encontrado na natureza com alta cristalinidade sem nenhum pré-tratamento. A grafite sintética é produzida a partir do coque de petróleo através de um aquecimento em torno de 2760°C. De forma geral, a produção da grafite consiste em converter um volume de carbono, sem arranjo cristalino ordenado, através de um processo de moagem seguido de um aquecimento a temperaturas que vão de 2600 a 3000°C. Durante este processo a rede cristalina da grafite tende a se organizar aleatoriamente com um ordenamento padrão de planos paralelos. A alteração do grau de ordenamento acompanha uma mudança abrupta das propriedades físicas, sendo que as propriedades finais de cada grafite dependem das altas temperaturas usadas durante a produção. A grafite manufaturada gera uma família de materiais de carbono puro que se diferencia pelo grau de cristalinidade, orientação de cristalitos, estrutura atômica, e etc. (CLAUSS, 1972).

2.1.2 Estrutura cristalina

A estrutura cristalina da grafite é constituída de várias camadas paralelas compostas de anéis com seis átomos de carbonos condensados paralelamente. A chamada grafite ideal possui uma estrutura cristalina em temperatura ambiente. Um exemplo de grafite artificial com estrutura cristalina perfeita é a grafite pirolítica altamente orientada (HOPG). Esta forma cristalina da grafite é sintetizada a partir da deposição de gases hidrocarbonetos a uma alta temperatura sobre uma superfície inerte (GONSER, 1964). Este processo tem sido feito há vários anos para produzir resistores à base de carbono, pois cria uma grafite com uma estrutura ideal de um cristal.

Na Figura 2.1 está representada a estrutura cristalina da grafite ideal que possui sucessivos planos AB, também chamados de basais, em uma seqüência de empilhamento ABAB... onde os átomos de carbono estão unidos formando um ângulo de 120° e possuem uma distância entre si de $1,415 \text{ \AA}$ tendo entre os planos paralelos uma distância de $3,354 \text{ \AA}$ (CLAUSS, 1972; GONSER, 1964).

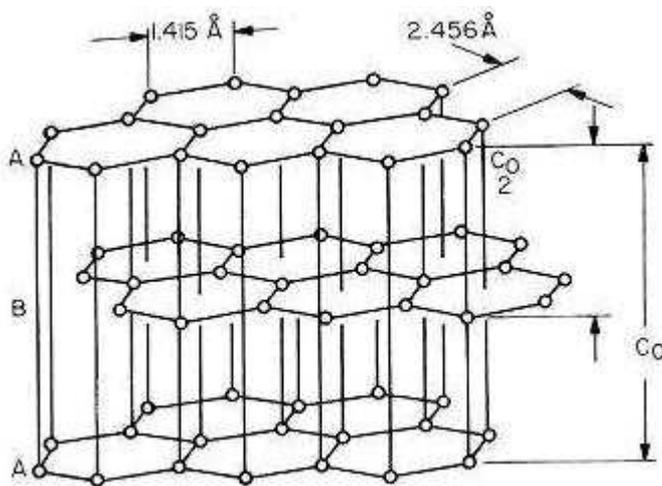


FIGURA 2.1 Estrutura cristalina da grafite ideal.
FONTE: CLAUSS (1972).

A grafite também possui um outro sistema cristalino cuja estrutura da célula unitária é a romboédrica, mostrada na Figura 2.2, com seqüência de empilhamento ABCABC... a qual está presente na grafite natural com certa restrição (acima de 30%) (GONSER, 1964).

O tratamento térmico a altas temperaturas feito na grafite tem como propósito melhorar o grau de ordenamento e consiste em converter o empilhamento de estrutura romboédrica para uma estrutura com seqüência de empacotamento ABAB...

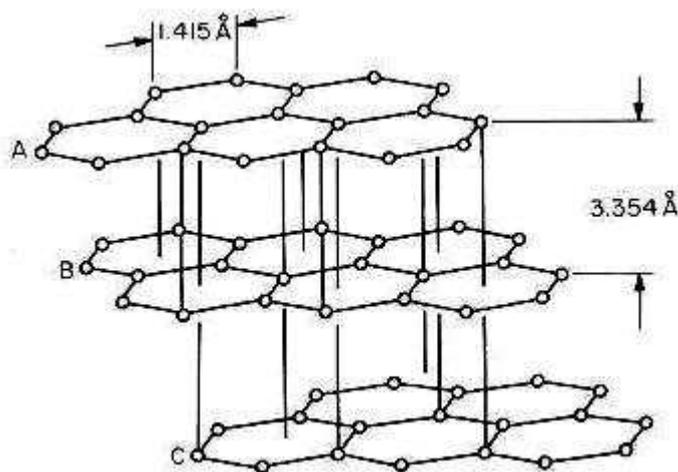


FIGURA 2.2 Representação de estrutura cristalina na grafite cuja célula unitária é romboédrica.

FONTE: CLAUSS (1972)

As ligações químicas que mantêm os planos atômicos unidos paralelamente são as forças de van der Waal`s que correspondem a um vigésimo da força das ligações químicas entre os átomos de carbono nos planos basais (CLAUSS, 1972). E devido à esta relativa fraca força de ligação química, a grafite é um excelente lubrificante sólido. Porém, a probabilidade destas camadas se orientarem elas mesmas perfeitamente é muito baixa, exceto em temperaturas de, aproximadamente 1600°C. Como a energia de ligação entre os átomos nas camadas planares é muito alta, isto o torna estável, e permite apenas uma mobilidade para corrigir defeitos nos planos basais em altíssimas temperaturas (~ 2800°C). Os átomos de carbono na grafite possuem uma estrutura eletrônica que proporciona um formato hexagonal. As ligações químicas entre estes átomos da grafite são covalentes e possuem uma força que é equivalente a força existente entre os átomos de carbono da rede cristalina do diamante (GONSER, 1964). Esta estrutura hexagonal é evidenciada mesmo na maioria dos carbonos amorfos com baixo nível de organização cristalina.

Os átomos de carbono se mantêm unidos no anel aromático através dos orbitais híbridos, chamados elétrons- σ , esta união acontece por causa das ligações covalentes em três dos elétrons dos orbitais finais da cada átomo de carbono. Estas ligações covalentes mantêm qualquer átomo no plano com uma energia de 10.5 eV. O elétron adicional da camada l , então chamado elétron- π , se movimenta em torno dos anéis de carbono e contribui para a ligação entre os planos, onde esta ligação é particularmente responsável pelas propriedades elétricas da grafite. A banda de energia dos elétrons- σ está posicionada abaixo da banda dos elétrons- π , causando uma sobreposição de bandas e tornando-os sempre suficientes para um significativo nível de condução. Essa condutividade elétrica é altamente anisotrópica, assim os elétrons- π podem se movimentar facilmente nas camadas planas, mas necessitam de altas energias para saltar deste plano para outro. A alta condutividade de calor na grafite também é anisotrópica paralelamente, não devido à mobilidade de elétrons, mas devido à condução de calor na grafite ser causada pelas vibrações no cristal ou ondas (fônons), que se propagam linearmente ao longo dos planos paralelos (GONSER, 1964).

Existem dois tipos de defeitos que causam diferença entre o cristal de grafite comum e o cristal perfeito. O chamado defeito turbostrático acontece quando um plano não está disposto corretamente a partir do ideal, ou seja, formando um ângulo em relação a outro provocando um defeito de empacotamento do plano basal. O outro defeito é a não disposição das ligações entre os planos basais com eles mesmos, isto consiste nos buracos na rede cristalina, defeitos de borda e deslocações em hélice.

2.1.3 Grau de ordenamento

Os materiais carbonosos são constituídos de uma mistura de estruturas ordenadas, denominadas de unidades básicas estruturais, circundadas por regiões não tão perfeitamente ordenadas. A proporção existente entre as partes ordenadas e não ordenadas pode ser considerada como uma medida do grau de organização de um material carbonoso, mais conhecido como grau de ordenamento. A Figura 2.3 representa três tipos de organizações estruturais dos carbonos que são: não grafitizável, parcialmente grafitizável e grafitizável.

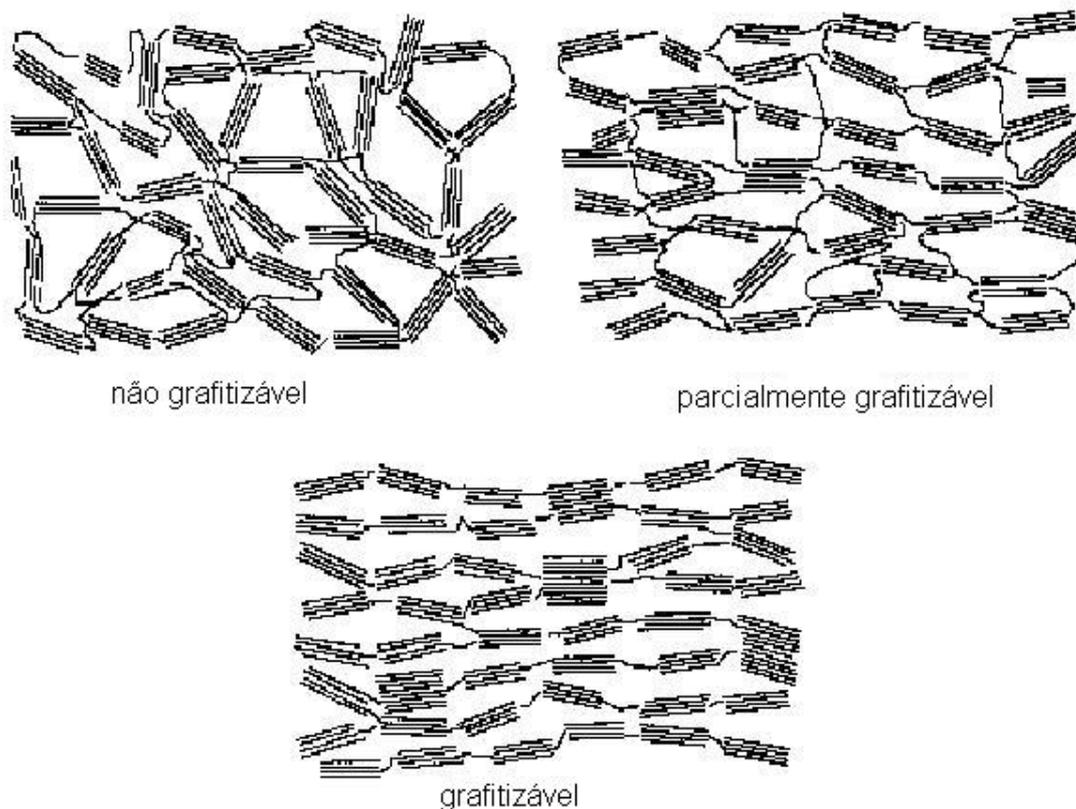


FIGURA 2.3 Diagrama esquemático de materiais carbonosos não grafitizável, parcialmente grafitizável e grafitizável.

A magnitude do ordenamento dentro das estruturas é relativamente dependente do tipo de técnica de investigação. A medida do tamanho das unidades básicas estruturais fornece a magnitude do ordenamento. Entretanto, a ordem destas unidades básicas pode ser de várias ordens de grandeza maior que o tamanho das unidades básicas. O grau de ordenamento de um material carbonoso está relacionado com o espaçamento entre camadas, que é medido através da técnica de espectroscopia de difração de raios-X.

Informações a respeito do grau de ordenamento também podem ser obtidas através do espectro Raman de um material carbonoso onde é necessário ter uma amostra apenas um pouco maior do que a área iluminada pelo feixe de laser ao qual diferentes orientações da amostra em relação ao feixe incidente não afetam o espectro deste material.

No espectro Raman de uma grafite com alto nível de grafitação, um único pico é encontrado em 1575 cm^{-1} . Em todos os espectros Raman dos materiais carbonosos

verificam-se a presença de, pelo menos, mais uma banda com pico central em, aproximadamente, 1355 cm^{-1} . A intensidade relativa destes dois picos depende da cristalinidade do material. A intensidade deste último pico é alterada de forma crescente nos espectros Raman da grafite pirolítica à grafite comercial, respectivamente. No trabalho realizado por Tuinstra e Koenig (1970) foi sugerido que esta variação na intensidade do pico em 1355 cm^{-1} acontece basicamente por duas razões (TUINSTRAS e KOENIG, 1970):

- 1) devido à diminuição de grafitização em cada material;
- 2) devido ao decréscimo do tamanho do cristalito.

Na Figura 2.4 é mostrada uma comparação entre os espectros Raman da HOPG e da grafite comercial.

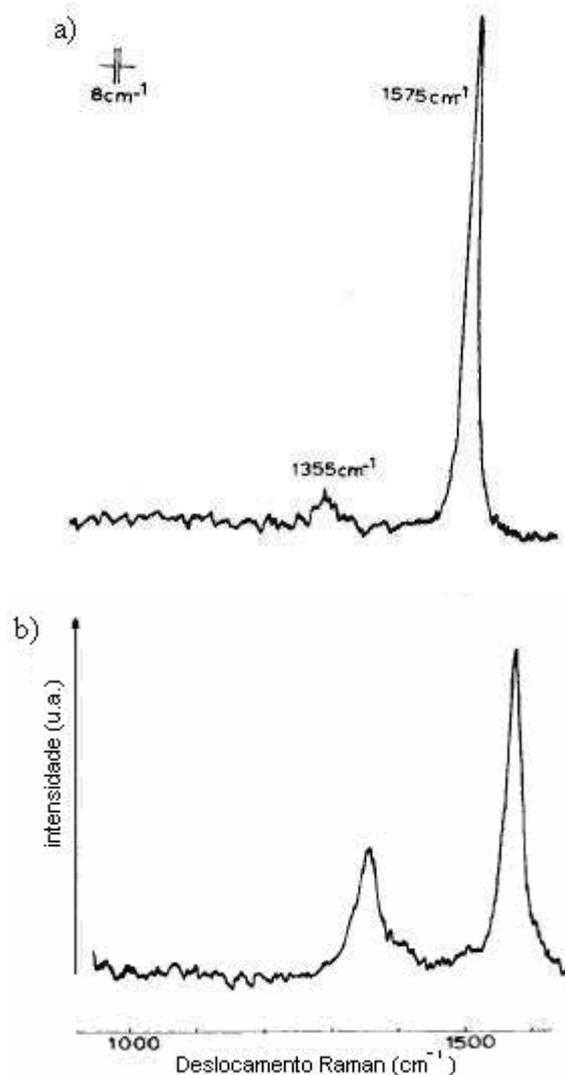


FIGURA 2.4 Comparação entre os espectros Raman da (a) HOPG e (b) grafite comum (comercial).

FONTE: TUINSTRA e KOENIG (1970).

A célula unitária da grafite contém quatro átomos, sendo dois a partir de cada camada contribuinte, cuja distância interatômica entre eles é de 1,42 Å nos planos, e de 3,35 Å entre os átomos que estão nos planos consecutivos. Nos vários tipos de grafite, a distância da ligação covalente é sempre conservada, mas a distância interplanar pode possuir valores entre 3,35 e 3,7 Å. Uma perda de densidade de empacotamento dos planos proporciona uma diminuição na cristalinidade tridimensional, ou seja, a camada permanece paralela, mas sua orientação mútua na direção dos planos é aleatória (TUINSTRA e KOENIG, 1970).

A grafite possui em sua estrutura molecular uma simetria de grupo espacial D_6 na qual apenas E_{2g} é o modo ativo Raman esperado. A simetria do modo E_{2g} restringe o movimento dos átomos para o plano dos átomos de carbono. Os dois diferentes modos E_{2g} em análises de três dimensões ocorrem devido aos planos adjacentes poderem vibrar em fase com a fase oposta. A diferença de energia entre os dois modos E_{2g} serão muito pequenos devido à fraca força entre camadas. Nos cristais simples da grafite os dois modos E_{2g} provavelmente não mostram uma frequência possível de separação e aparecem como uma única banda. Desta maneira, esta banda Raman observada em cristais únicos de grafite pode ser registrada por este modo E_{2g} (TUINSTRAN e KOENIG, 1970).

Tendo uma única banda esperada no espectro Raman é desejável calcular a frequência do modo E_{2g} garantindo que o modo observado faça parte de uma escala de frequência apropriada. Devido à fraca interação entre as camadas, a análise vibracional pode ser restrita para análises em duas dimensões dos movimentos dos planos hexagonais de carbono do retículo cristalino.

Amostras de diferentes tipos e ou origem podem influir na diferença de intensidade relativa de espalhamento dos dois picos que aparecem nos espectros Raman da Figura 2.4, logo o pico em 1355 cm^{-1} não pode ser explicado apenas a partir da prévia análise apresentada. Outra hipótese, como a presença de impurezas na fonte já pode ser excluída, pois este pico não corresponde a nenhuma das frequências encontradas em medidas de infravermelho nos materiais carbonosos, onde estes apresentam uma concentração de impurezas muito baixa. Quando a comparação é feita com o espectro Raman do diamante, onde é observado apenas um simples pico em 1332 cm^{-1} , a hipótese de se poder relacionar o pico 1355 cm^{-1} é descartada pela seguinte explicação.

Eles afirmam que os átomos não posicionados nos planos basais da grafite até poderiam estar em ligações parcialmente tetraédricas, assim como na rede cristalina do diamante. Todavia, a explicação para a exclusão desta hipótese é feita pelas seguintes razões:

- 1) A mudança de intensidade do pico 1355 cm^{-1} não é linear com o inverso do grau de grafitação;

- 2) O pico em 1355 cm^{-1} tem uma banda relativamente estreita, e considerando um baixo grau de grafitação era de se esperar um comportamento análogo;
- 3) É esperada uma mudança de frequência que tenha inclinação 1332 cm^{-1} ao invés das mudanças observadas, ambas a partir da distorção das ligações e do efeito de aquecimento devido à radiação do laser;

Portanto, conclui-se que o pico 1355 cm^{-1} não tem relação com a rede cristalina do diamante. A outra possível explicação da ocorrência deste pico, já sugerida, é o efeito do tamanho do cristalito. Tuinstra e Koenig (1970) atribuem ao pico 1355 cm^{-1} do espectro Raman da grafite a uma mudança na regra de seleção para atividade Raman de certos fônons que estavam inativos na rede infinita. Esta banda surgiria para um efeito de tamanho de cristalito onde o modo vibracional A_{1g} da rede torna-se ativo ao Raman devido ao tamanho de cristal finito (TUINSTRÁ e KOENIG, 1970).

2.2 Processo de ataque à grafite pelo hidrogênio

Antes de analisar o crescimento do diamante CVD a partir da grafite é importante entender alguns processos que ocorrem para que isto seja possível, e um deles é o ataque do hidrogênio à grafite.

Estudos feitos por Waqar et al. (2001) mostram análises feitas através das técnicas de Microscopia de Varredura por Tunelamento (*Scanning Tunneling Microscopy*-STM) e Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*-AFM) da grafite atacada pelo hidrogênio. Nas imagens construídas através destas técnicas é possível observar algumas formas na superfície da grafite e quais as possíveis interações.

Antes disso, Waqar et al. (2001) elucidam que nenhuma mudança na estrutura da superfície da grafite aconteceu após uma exposição ao hidrogênio molecular em pressões que variaram entre 10^{-5} a 10^{-2} Torr com um tempo de deposição de 2 horas em temperaturas abaixo de 600°C . Porém, após a exposição da amostra de grafite ao hidrogênio atômico, mesmo em temperatura ambiente, a mudança é bem visível. Na Figura 2.5 é mostrada como a superfície da grafite foi atacada pelo hidrogênio atômico.

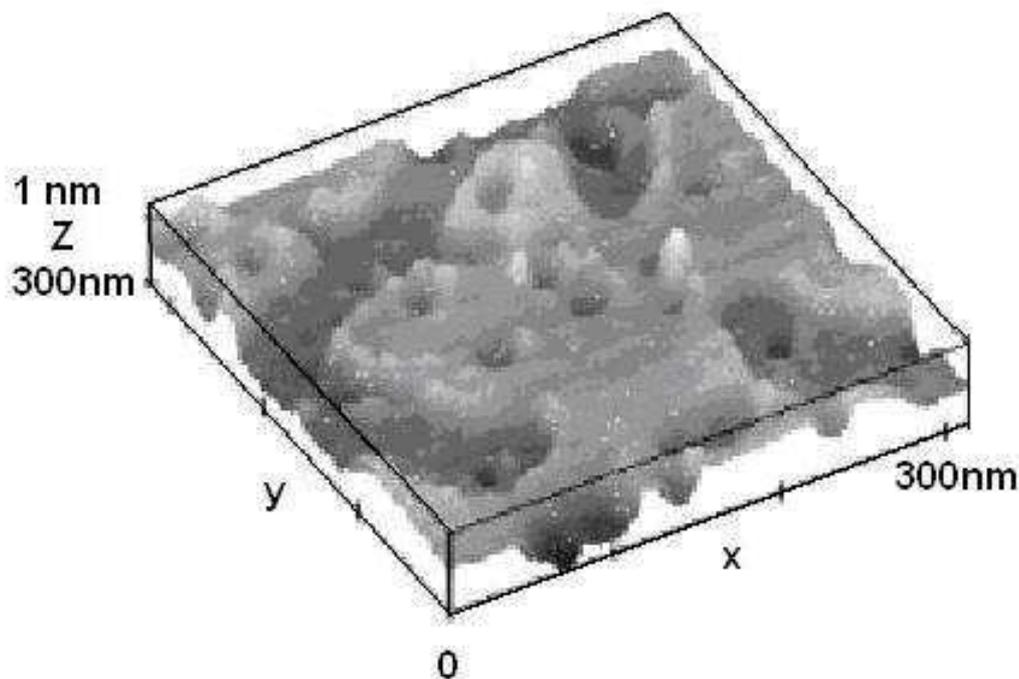


FIGURA 2.5 Imagem de AFM ($0.33 \times 0.33 \mu\text{m}$) da superfície da grafite após bombardeamento de hidrogênio atômico.
 FONTE: WAQAR et al. (2001).

Na Figura 2.5 está uma imagem feita através da técnica de microscopia de força atômica (AFM), onde é mostrada a superfície da grafite atacada após vários ciclos de interação entre o hidrogênio atômico e a grafite. Esta interação corresponde tanto à adsorção como a desorção de moléculas. Waqar et al. (2001) verificaram a ocorrência de uma espécie de fusão de estruturas pontiagudas provocadas pela coalescência destas em virtude do hidrogênio capturado entre as camadas da grafite. Diferentemente, a explicação dada para as regiões erodidas aconteceria devido à remoção de algumas camadas de planos atômicos da grafite. Também foi sugerido por eles que estes átomos de hidrogênio que atacaram à superfície da grafite poderiam reagir em, pelo menos, três processos:

- 1) serem refletidos a partir da superfície;

- 2) migrar ao longo da superfície e recombinar em moléculas de H₂ que seriam desorvidas a partir da superfície, e
- 3) penetrar e migrar nos espaços abaixo da primeira camada da grafite.

Os processos 1 e 2 não reteriam o hidrogênio na grafite, ou seja, não ocorreria uma acumulação significativa de hidrogênio na grafite. O terceiro processo poderia resultar na formação de moléculas de hidrogênio abaixo da superfície. Waqar et al. (2001) concluíram que algumas moléculas formadas são armazenadas entre as camadas da grafite, assim elas não poderiam ser desorvidas facilmente (WAQAR et al., 2001).

Estas análises estabelecem, em um primeiro momento, que o hidrogênio não penetra diretamente na região da grafite formada pelos planos basais, devido à ausência de interações químicas com a camada inerte da grafite. Este armazenamento das moléculas de hidrogênio abaixo da superfície seria o responsável pela aparência pontiaguda na imagem da Figura 2.5, enquanto que os buracos seriam resultantes da desorção de moléculas de hidrocarbonetos (WAQAR et al., 2001). Para melhor entender a desorção de hidrocarbonetos na superfície da grafite causada pela interação entre o hidrogênio e o carbono contido na grafite será discutida a seguir a difusão do hidrogênio na grafite.

2.2.1 Difusão do hidrogênio na grafite

A difusão é definida como sendo o fenômeno de transporte de material através do movimento dos átomos. A difusão ocorre em qualquer estado da matéria. Um tipo de difusão é chamado de *interdifusão* no qual átomos de um material se difundem para o interior de um outro. A *autodifusão* ocorre em metais puros e está relacionada com a mudança de posição de átomos do mesmo tipo (CALLISTER, 2002). Na Figura 2.6 está representada a difusão por *lacuna* que consiste no mecanismo de deslocamento de um átomo de uma posição normal da rede cristalina para um sítio vago. Na Figura 2.7 é ilustrada a difusão por *interstício* que consiste no mecanismo interdifusivo de impurezas que se incorporam em posições intersticiais da rede cristalina.

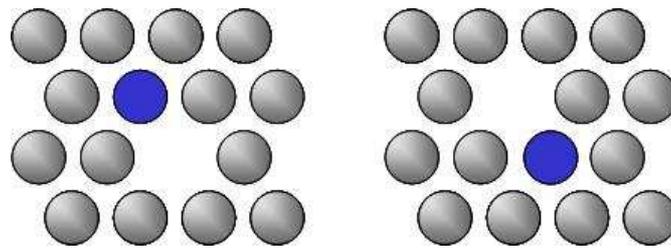


FIGURA 2.6 Difusão por lacuna.
FONTE: CALLISTER (2002).

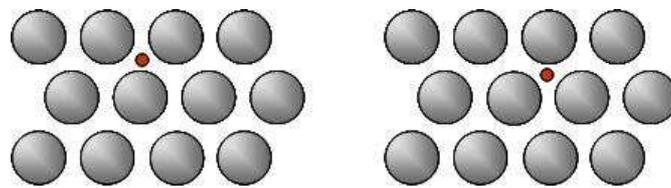


FIGURA 2.7 Difusão por interstício.
FONTE: CALLISTER (2002).

Para que átomos em materiais sólidos estejam realizando um movimento constante em direção a um sítio disponível (ou defeito) no retículo cristalino, duas condições devem ser atendidas: (1) deve existir um sítio adjacente vizinho; (2) o átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações atômicas que os une à rede cristalina durante o deslocamento (CALLISTER, 2002).

Várias pesquisas a respeito da difusão do hidrogênio na grafite são feitas atualmente e grandes discrepâncias são encontradas em relação aos valores de coeficiente de difusão e energia de ativação. Os valores gerados para o coeficiente de difusão, também chamado de difusividade, do isótopo de hidrogênio (trítio) na grafite são mostrados em cinco resultados analisados no trabalho de Causey (2002) e estão representados nas curvas de Arrhenius da Figura 2.8.

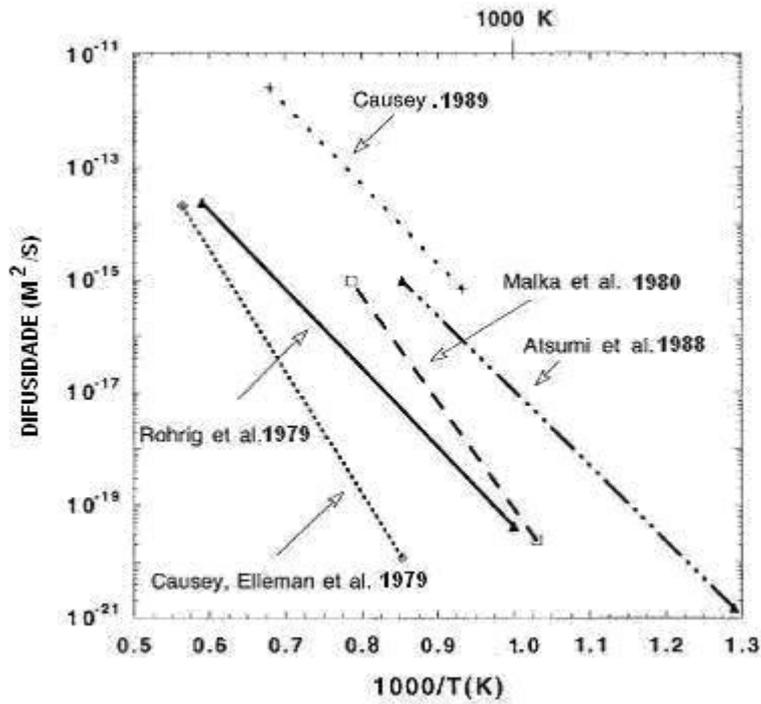


FIGURA 2.8 Gráfico de Arrhenius da difusividade do hidrogênio na grafite.
 FONTE: CAUSEY (2002).

Para comparar estes resultados foi construída uma tabela utilizando os dados fornecidos pelo gráfico da Figura 2.8 e algumas informações de cada autor. Na Tabela 2.1 estão: a difusividade encontrada; o material (alvo); a técnica utilizada e o respectivo autor.

TABELA 2.1 Comparação entre os coeficientes de difusão de trítio na grafite e HOPG com diferentes técnicas.

Difusividade (m^2/s)	Material	Técnica	Autor
$D = 4 \times 10^{-6} \exp(-2.78 \text{ eV}/kT)$	Grafite	Aquecimento isotérmico	ROHRIG et al., 1979
$D = 8.3 \times 10^{-1} \exp(-3.8 \text{ eV}/kT)$	Grafite	Ativação de neutron	MALKA et al., 1980
$D = 3.3 \times 10^{-2} \exp(-4.3 \text{ eV}/kT)$	HOPG	Injeção de recuo	CAUSEY et al., 1979
$D = 1.69 \times 10^{-4} \exp(-2.6 \text{ eV}/kT)$	grafite	Taxa de desorção de Deutério	ATSUMI et al., 1988
$D = 9.3 \times 10^{-5} \exp(-2.8 \text{ eV}/kT)$	grafite	Migração de trítio na grafite	CAUSEY, 1989

A técnica proposta por Rohrig et al. (1979) consistia em calcular a taxa de liberação de trítio a partir da grafite durante aquecimento isotérmico para determinar a difusividade do trítio na grafite. Rohrig et al. (1979) relacionaram o tamanho de grão na grafite em função de uma distância de difusão necessária para permitir a liberação de trítio (ROHRIG et al., 1979). Malka et al. (1980) aqueceram uma amostra de grafite até 1000°C em um dispositivo de ultra alto vácuo, o gás foi inserido gradualmente até uma determinada pressão de equilíbrio. Eles observaram que o material foi capaz de gerar, através de impurezas de lítio, uma outra fonte de trítio (MALKA et al., 1980). A técnica de injeção de recuo foi utilizada por Causey (1979) para medir a difusividade efetiva do trítio em uma lâmina de HOPG. O coeficiente de difusão foi determinado por ele através da medida de taxa de liberação do gás trítio durante aquecimento isotérmico da amostra injetada com trítio em um intervalo de temperatura entre 900 e 1500°C

(CAUSEY, 1979). Atsumi et al. (1988) fizeram um tratamento de aquecimento em ultra alto vácuo em baixa pressão por duas horas na grafite. Eles usaram a taxa de desorção de gás deutério a partir de amostras de grafite expostas a este gás para elevar a temperatura e determinar a difusividade efetiva (ATSUMI et al., 1988). Um valor alternativo para a difusividade efetiva foi proposta por Causey (1989) usando dados de migração interior do trítio em uma grafite tipo POCO AXF-5Q quando bombardeada por átomos ou íons em temperaturas de 773°C. Causey (1989) argumenta que a retenção do trítio na grafite é determinada pelo produto da difusão efetiva pela solubilidade efetiva. Os dados obtidos foram analisados assumindo que a expressão dada por Atsumi et al. (1988) para a solubilidade estivesse correta. Esta última expressão da difusão está baseada em todos os resultados anteriores com um melhor entendimento da migração dos isótopos de hidrogênio no volume da grafite (CAUSEY, 1989).

Entenda-se que o coeficiente de difusão coletado em cada trabalho é referente à difusão em grãos individuais da grafite, não na espessura da grafite em si. O surgimento de poros da grafite expostos ao gás hidrogênio faz com que seja possível a difusão em cada grão individual da grafite. Estas variações de valores encontrados se devem aos vários tipos de grafite, assim como, as diferentes técnicas usadas para analisar e extrair os coeficientes a partir dos dados coletados. Tais dados têm uma relevância primordial para modelar a migração do hidrogênio através da grafite usando conceitos fundamentais de difusão e captura (CAUSEY, 2002).

Para enriquecimento do conceito de difusão do hidrogênio na grafite ao qual se mostra indefinido, devido às diferenças entre os valores de difusividade encontrados, é analisada a seguir a captura e transporte de hidrogênio na grafite.

2.2.2 Captura e transporte do hidrogênio na grafite

A temperatura da grafite, quando atacada pelo hidrogênio, é um dos principais fatores para a captura ou liberação de hidrogênio e ou demais moléculas de hidrocarbonetos (ATSUMI, 2003; BALOOCH e OLANDER, 1975; REGEL et al., 2000). Atsumi (2003) afirma em seu trabalho (ATSUMI, 2003) que a qualidade da grafite é um fator determinante influenciando na quantidade significativa de hidrogênio retido ou capturado

entre as camadas da rede cristalina da grafite. A discrepância, de aproximadamente cinco ordens de grandeza, no coeficiente de difusão do hidrogênio é atribuída à quantidade de defeitos na estrutura da grafite (CAUSEY, 2002). Este número de defeitos também conhecido como grau de ordenamento mostrou uma correlação com a retenção de hidrogênio. No trabalho feito por Atsumi (2003), este grau foi estimado a partir da constante de rede (c_0) onde os átomos de carbono intersticiais expandem a distância entre intercalações da grafite. Isto aparentemente confere com a explicação do fenômeno da retenção do hidrogênio, porém, também existe uma correlação entre o tamanho do cristalito e a retenção do hidrogênio, levando-se em consideração a discussão sobre os locais de sítios de captura. Estas duas correlações são dadas na Figura 2.9.

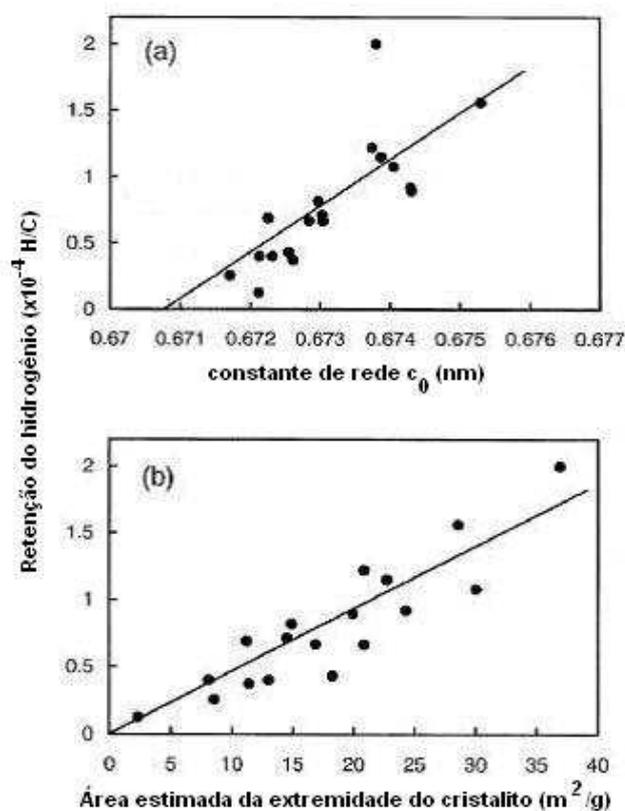


FIGURA 2.9 Correlação entre a retenção do hidrogênio versus (a) constante de rede c_0 (b) área superficial do cristalito.
 FONTE: ATSUMI (2003).

A extremidade da superfície foi estimada a partir das dimensões do cristalito que foram obtidos a partir da largura aparente do pico de Bragg gerados pelo padrão de difração de raios-X. Para a estimativa da extremidade (ou borda) da superfície eles assumiram que a totalidade da extremidade plana não foi ligada em nenhum átomo, porém, na prática a área é reduzida pela ligação em cada cristalito. Foi verificado por eles que esta redução pode variar entre cada amostra produzida com diferente matéria-prima ou diferente tratamento térmico (ATSUMI, 2003).

Erros indeterminados em relação à retenção do hidrogênio na grafite demonstram melhores correlações com a borda da superfície do que com a constante de rede. Atsumi (2003) afirma que devido à forte presença de sítio de captura de hidrogênio na grafite, o transporte de hidrogênio não deve ser descrito como difusão, mas como uma seqüência de liberação e recaptura, mesmo se isto aparentemente possa ser interpretado como um processo de difusão controlado (ATSUMI, 2003).

Atsumi (2003) verificou ainda que nos experimentos de absorção o coeficiente de difusão aparente depende fortemente da pressão, sendo pequeno em baixas pressões e tornando-se grande em altas pressões, embora na prática, a energia de ativação não dependa da pressão. Isto sugere que a energia obtida a partir de experimentos de absorção pode ser devido à energia de ativação proveniente da difusão enquanto que nos experimentos de desorção a energia de ativação é atribuída à liberação de átomos e ou moléculas. Contudo, algumas moléculas de hidrogênio podem ser dissociadas em hidrogênio atômico e serem capturadas em ligações de carbonos localizadas nas bordas das superfícies dos cristalitos (ATSUMI, 2003).

Atsumi (2003) concluiu que a probabilidade de liberação de hidrogênio da grafite será baixa exceto para temperaturas muito altas (acima de 1473 °C), ele também verifica que nas medidas de absorção e desorção na grafite ocorre uma rápida difusão para absorção e de forma análoga uma lenta difusão para desorção, onde a energia de ativação foi estimada ser de 1.3 eV e 2.6 eV, respectivamente (ATSUMI, 2003).

A análise de Atsumi (2003) demonstrou que a retenção de hidrogênio na borda da superfície da grafite é mais evidente do que nas camadas mais internas. Dessa forma

para melhor entender a interação entre o hidrogênio e carbono uma interessante análise é feita a seguir a respeito dos planos da rede cristalina da grafite atacados pelo hidrogênio e reações de superfície.

2.2.3 Planos da rede cristalina da grafite que são atacados pelo hidrogênio e Reações na superfície da grafite

Um estudo feito por Kanai et al. (2001) mostrou o processo de ataque do hidrogênio a grafite e ao diamante a um nível atômico com o uso do método de dinâmica molecular *ab initio*. Através dos dados coletados neste processo eles propuseram um modelo que explica em várias etapas o que acontece com os planos atômicos da grafite após a interação com o hidrogênio atômico. Na Figura 2.10 estão representadas as várias etapas da hidrogenação da superfície da grafite.

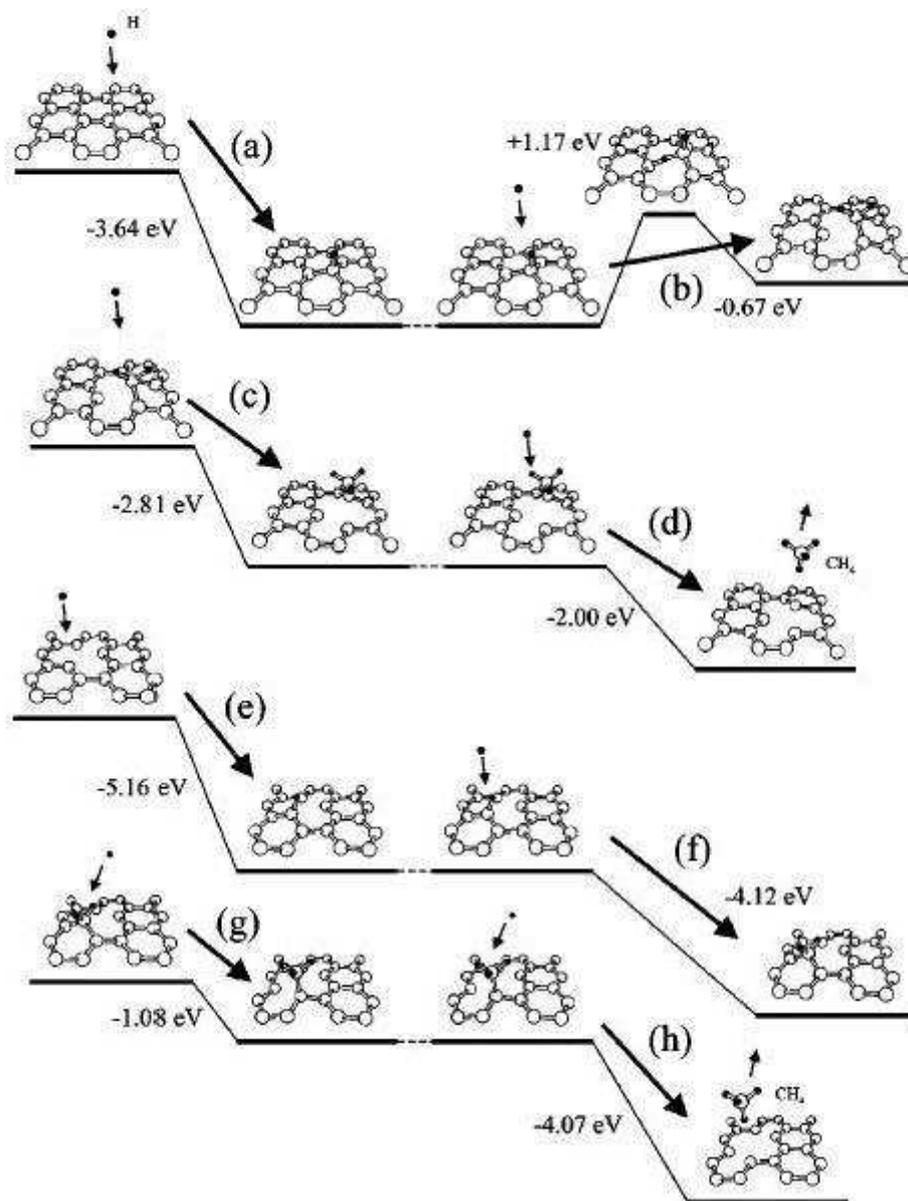


FIGURA 2.10 Diagrama de energia para o ataque do hidrogênio a superfície da grafite. Os círculos claros e escuros representam os átomos de carbono e hidrogênio, respectivamente. FONTE: KANAI et al. (2001).

Kanai et al. (2001) afirmam inicialmente que na etapa (a) acontece a adsorção do hidrogênio atômico formando um monohidreto sem a quebra de nenhuma ligação entre os átomos de carbono da superfície. As ligações de hidrogênio nos átomos de carbono ocorreriam externamente à superfície, mudando a estrutura eletrônica de orbitais sp^2 para sp^3 . Neste processo eles não verificaram uma barreira de energia de ativação, mas uma perda de energia de 3,64 eV causada pela hidrogenação. Na etapa seguinte (b) uma

ligação entre carbonos do monohidreto é quebrada para produzir uma espécie de dihidreto, ou seja, este carbono receberia mais um hidrogênio. Para quebra desta ligação e formação deste dihidreto a barreira de energia de ativação calculada por eles foi de 1,17 eV. Na etapa (c) ocorreria a trihidretacao que, semelhante à etapa (a), tem sua energia diminuída em 2,81 eV. E finalmente, em (d) ocorreria mais uma ligação de hidrogênio com perda de 2,0 eV provocando a desorção da molécula de metano. Contudo, verifica-se após a desorção do metano que os átomos de carbono próximos às vacâncias da superfície da grafite podem ser facilmente atacados por outros hidrogênios. Após a etapa (d) é desencadeada uma seqüência de adsorções de hidrogênio através de várias reações representadas entre as etapas (e) até (h) sem barreira de energia de ativação, aonde vários átomos de carbono em torno desta vacância irão se evaporar também na forma de metano (KANAI et al., 2001). É verificado a partir destas análises que os átomos de carbono nas bordas dos locais que sofrem erosão formando metano serão mais facilmente atacados sem nenhuma energia de ativação, resultando em um grande buraco após uma seqüência de reações. Isto indica que os planos de bordas da grafite são mais facilmente atacados do que os planos basais (KANAI et al., 2001; DUBRAY et al., 1992).

Conforme os estudos feitos por Balooch e Olander (1975) o ataque do hidrogênio à grafite pode ocorrer em dois planos cristalográficos, que são: plano basal e ou plano de borda (BALOOCH e OLANDER, 1975). Estes autores verificaram que quando o hidrogênio ataca a grafite do tipo HOPG que possui como superfície de reação o plano basal, esta é pouco afetada produzindo uma região pouco erodida uniformemente. Mas, se o ataque ocorre sobre a superfície de plano de borda, como este é mais reativo do que o plano basal, uma grande região da grafite será corroída, formando vales na superfície (KANAY et al., 2001; DUBRAY et al., 1992; BALOOCH e OLANDER, 1975).

Ainda, segundo Balooch e Olander (1975) foi possível verificar o que acontece entre o hidrogênio e o carbono originário da grafite, onde através da técnica de espectrometria de massa por feixe molecular, usada por eles, que é capaz de capturar dados para identificação de moléculas estáveis. Balooch e Olander (1975) calcularam em seu trabalho a *probabilidade de reação aparente* e o *atraso de fase da reação* que são

medidas geradas a partir da frequência de modulação, da temperatura do alvo e da intensidade do feixe de hidrogênio atômico.

Em um dos resultados de Balooch e Olander (1975) é mostrado que no intervalo de temperatura entre 127° e 1927°C, com uma intensidade de hidrogênio atômico em $8 \times 10^{16}/\text{cm}^2\text{-seg}$ e uma frequência de modulação de 20 Hz apenas dois produtos da reação foram observados, além da clara separação do surgimento destes produtos em relação à temperatura da grafite do tipo HOPG. Eles encontraram que abaixo de 527°C apenas o metano (CH_4) é detectável como produto da reação e o sinal desta molécula aumenta com o decréscimo da temperatura. Porém, na temperatura de 727°C apenas o acetileno (C_2H_2) foi observado e a produção deste hidrocarboneto aumenta bastante estando a temperatura acima de 1727°C. Entretanto, entre as temperaturas de 527 e 727°C nenhum produto estável foi detectado pelo espectrômetro de massa. Na região da grafite atacada, neste intervalo de temperatura, eles afirmam que ocorreria uma provável espécie de catálise, isto é, o hidrogênio atômico adsorvido recombina com outro hidrogênio formando novamente o hidrogênio molecular (BALOOCH e OLANDER, 1975).

O *atraso de fase da reação* para os produtos metano e acetileno apresenta uma notável diferença no grau de variação dos produtos em relação à temperatura para diferentes orientações de superfície (plano basal ou plano de borda). Eles apresentam neste trabalho que o plano de borda exibiu maior *probabilidade de reação* do que o plano basal, mas o metano produzido a partir do plano basal apresenta *maior atraso de fase* de reação do que o plano de borda. Dessa forma, é plausível abstrair destas informações que o plano de borda é mais reativo do que o plano basal, como já era esperado (BALOOCH e OLANDER, 1975).

Os resultados apresentados no estudo de Balooch e Olander (1975) sugerem ainda importantes análises do mecanismo de reação de superfície, que são (BALOOCH e OLANDER, 1975):

- 1) a clara separação na temperatura entre os regimes de produção de metano, a recombinação do hidrogênio e a produção de acetileno implicam que a energia de ativação nos passos envolvidos deve ser pequena para a produção de metano,

intermediária para a recombinação de hidrogênio molecular e grande para a produção de acetileno;

- 2) a resposta lenta da fase de atraso como frequência de modulação sugere que o volume de difusão é uma etapa importante no modelo de reação em todas as temperaturas;
- 3) o hidrogênio adsorvido pode tanto difundir como dissolver na grafite.

Eles afirmam ainda as três formas nas quais as moléculas são adsorvidas e desorvidas ao meio em vácuo sobre a superfície da grafite após o ataque do hidrogênio. Estas são:

- (a) Por uma série de etapas elementares que culminam na produção de metano abaixo de 527°C. Estas etapas são adições sequenciais de átomos de hidrogênio adsorvidos que formam espécies de hidrocarbonetos tipo CH_n ($n = 0, 1, 2, 3$) na superfície.
- (b) Pela recombinação direta do átomo de hidrogênio adsorvido para formar hidrogênio molecular que imediatamente deixa a superfície.
- (c) Pela reação entre dois CH para formar o acetileno na superfície. Esta situação torna-se importante apenas em temperaturas acima de 727°C.

Por meio da análise de Balooch e Olander (1975) foi possível averiguar a possibilidade de através do ataque à grafite pelo hidrogênio atômico a formação das moléculas de metano e acetileno. O crescimento de diamante CVD somente acontece a partir da disponibilidade destes hidrocarbonetos sobre a superfície do substrato (HSU, 1987; HARRIS et al., 1990; HARRIS, 1990; CHOW et al., 1994; YANG et al., 2004; SPEARS, 1994; DAVIS, 1993). Então, tendo em vista a possibilidade de formação destes hidrocarbonetos a partir de uma fonte sólida de carbono o passo seguinte é entender como ocorre à formação do diamante a partir destas moléculas.

2.3 Crescimento do diamante

Desde o início das pesquisas a respeito da síntese do diamante sob baixas pressões tem se especulado a natureza das espécies precursoras do seu crescimento, ou seja, quais são as espécies gasosas que contribuem para o acontecimento de tal fenômeno. Harris et al. (1990) mediram espécies estáveis da fase gasosa sobre uma superfície de crescimento de diamante CVD com um espectrômetro de massa adicionado a um modelo de cinética química para encontrar as concentrações de átomos de hidrogênio (H) e radicais hidrocarbonetos (CH_n). Este modelo de cinética química indicou que CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , e CH_3 foram formados e transportados até a superfície em uma quantidade alta o suficiente para contribuir no crescimento do diamante em um sistema de filamento quente, sendo que destes as espécies mais prováveis no crescimento são o CH_3 (radical metil) e o C_2H_2 (acetileno) (HARRIS et al., 1990). Na Figura 2.11 é ilustrada a formação da rede cristalina do diamante onde os círculos maiores representam os átomos de carbono, os círculos menores os átomos de hidrogênio e cada haste uma ligação química. Este diagrama mostra a estrutura cristalina do diamante que tem como célula unitária uma estrutura cúbica de face centrada. Onde, cada átomo de carbono está ligado em coordenadas tetraédricas a outros quatro átomos de carbono em ligações tipo σ devido aos orbitais híbridos sp^3 . As quatro direções (111) nos diamantes cúbicos estão nas direções de suas ligações químicas, possuindo uma constante de rede equivalente a 3.56 Å e comprimento de ligações de 1.54 Å (DAVIS, 1993).

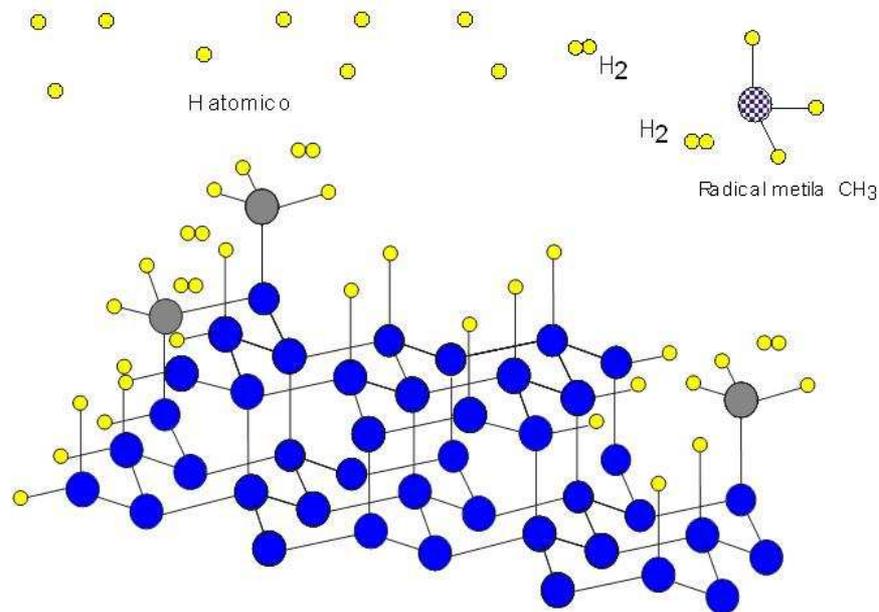
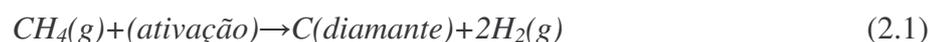


FIGURA 2.11 Diagrama que representa o crescimento do filme de diamante em que é possível verificar a reação do hidrogênio induzindo a produção de radical metil e a recombinação de hidrogênio na superfície de crescimento. Os círculos maiores representam os átomos de carbono, os círculos menores os átomos de hidrogênio e cada haste uma ligação química.

A técnica de deposição química a vapor (*Chemical Vapor Deposition-CVD*) para a preparação de filme de diamante acontece em condições de temperatura e pressão, aonde é bem conhecido que a grafite é a forma mais estável do carbono, mas fatores cinético-químicos permitem que o diamante cristalino seja produzido por uma reação típica que pode ser assim escrita:



Um tipo de reator para o crescimento de diamante CVD é o de deposição química a vapor ativado por filamento quente (*Hot Filament Chemical Vapor Deposition – HFCVD*). Nesta técnica utiliza-se tipicamente gás metano e hidrogênio em proporções que variam entre 1 a 5% de metano e 95 a 99% de hidrogênio. No reator HFCVD o

radical metil é a forma de hidrocarboneto mais esperada no meio de crescimento, baseado no fato da rede cristalina do diamante ser formada por carbono sp^3 (HARRIS et al., 1990; SPEAR, 1994).

Durante a deposição química a vapor do diamante acontece uma competição entre as ligações sp^2 e sp^3 provenientes dos orbitais híbridos do carbono que são responsáveis pela formação da rede cristalina do diamante. Desta forma, também é importante considerar que as mais diversas reações químicas acontecem em meio a um sistema composto de carbono e hidrogênio. É importante salientar que não acontece apenas uma reação ou uma espécie precursora para a deposição química, mas sim diversas possibilidades, cuja importância depende das condições experimentais, tais como temperatura, pressão, composição dos gases, tempo de deposição, modo de ativação e geometria do reator (DAVIS, 1993; SPEARS, 1994). A reação química que produz o radical metil na região de ativação é ilustrada na Figura 2.12.

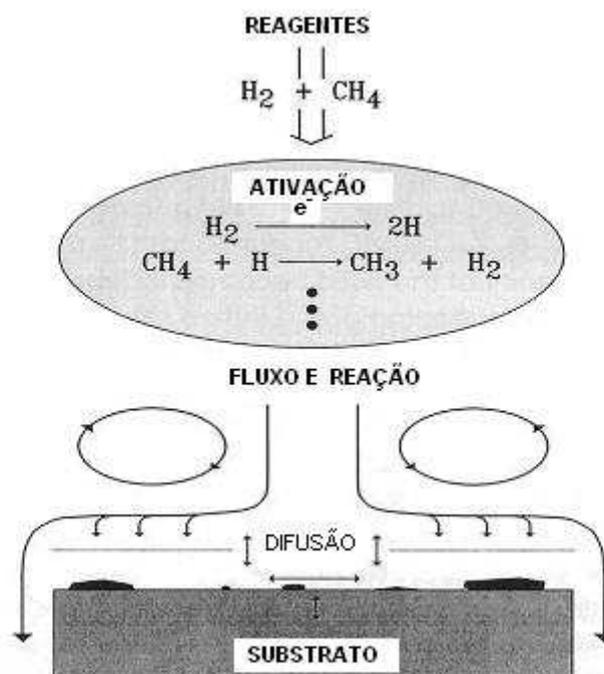


FIGURA 2.12 Reação química entre hidrogênio e metano na região de ativação.
FONTE: DAVIS (1993).

A taxa de deposição de carbono sp^2 e sp^3 , a conversão de sp^2 para sp^3 (ou caminho inverso), o ataque químico nas mais variadas formas do carbono, e outros processos determinam tanto as características da deposição assim como a qualidade do diamante. O completo entendimento destes processos inclui não apenas conhecer o processo da fase gasosa que pode alterar concentrações de precursores de hidrocarbonetos, mas observar também os sítios específicos de reações químicas e onde ocorrem na superfície. Várias formas sólidas que contêm carbono podem ser produzidas pelos métodos CVD, devido aos três tipos de orbitais híbridos sp , sp^2 e sp^3 do átomo de carbono, que estão prontamente disponíveis para reagir quimicamente. Um entendimento do ponto de vista da mecânica da nucleação do diamante e do processo de crescimento requer um conhecimento estrutural da disputa entre as fases cristalina e amorfa. O diamante contém apenas carbonos sp^3 , enquanto que a grafite apenas carbonos sp^2 e estas são as mais amplamente conhecidas fases cristalinas do carbono. Existe ainda um tipo raro de diamante conhecido como Lonsdaleite que possui apenas ligações sp^3 e a diferença entre este tipo de diamante e o diamante comum consiste em uma estrutura do tipo “barco” encontrada em sua rede cristalina. Na Figura 2.13 estão representadas as estruturas cristalinas destas três formas de carbono.

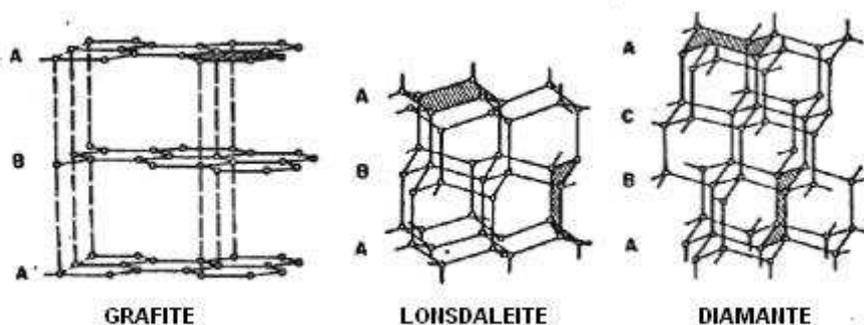


FIGURA 2.13 Estrutura atômica da grafite, lonsdaleite e diamante. Cada círculo representa um átomo de carbono e cada reta a ligação química entre eles. note que a diferença entre a lonsdaleite e o diamante consiste em uma estrutura do tipo “barco” encontrado na lonsdaleite.
 FONTE: SPEAR (1994).

A ligação sp^2 da grafite é similar a do benzeno e cria uma forte ligação em duas dimensões, porém muito fraca entre seus planos. As quatro ligações sp^3 (equivalentes a um tetraedro) pertencentes ao diamante e a lonsdaleite criam uma forte estrutura uniforme e tridimensional. Nas três estruturas podem ser encontrados anéis hexagonais de carbono, sendo que na grafite este anel é achatado e nos demais não. O sítio de crescimento na superfície do diamante é proposto em vários estudos existentes na literatura e consiste basicamente em um modelo de formação camada por camada da rede cristalina do diamante de acordo com uma orientação planar preferencial característica de cada crescimento. Durante o crescimento de diamante CVD, os átomos de carbono da borda são terminados em hidrogênio, oxigênio ou ainda um halogênio. Na maioria dos casos é preciso remover tais espécies localizadas na superfície para que se criem sítios de crescimento de radicais ativos (DAVIS, 1993).

As orientações planares mais comuns para o diamante CVD são (111), (110) e (100) (DAVIS, 1993; SPEARS, 1994).

O hidrogênio também tem o papel de estabilizar a superfície do diamante, ou seja, completar as ligações terminais dos carbonos, passando estes para uma configuração sp^3 evitando uma reconstrução sp^2 ou sp . Átomos de hidrogênio (H) também são extremamente importantes no processo de criação de sítios ativos removendo H a partir do crescimento da superfície, além de permitir a captura de hidrogênio no sólido, como ocorre com carbono amorfo. Esta reação de abstração de hidrogênio é dada por:



Onde, na reação 2.2, C_d representa o carbono na superfície do diamante. Outro papel atribuído ao hidrogênio atômico é o de promover na fase gasosa os precursores de crescimento, permitindo a configuração sp^3 dos radicais e aglomerados na superfície.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo é descrita a parte experimental para a obtenção dos filmes de diamante sobre substrato de silício a partir do ataque à grafite pelo hidrogênio atômico onde são feitas às descrições: do sistema utilizado, da preparação dos substratos, da preparação da grafite e das técnicas que foram usadas para caracterização dos filmes. Para a realização destas experiências foi construído um reator de deposição química a vapor ativado por filamento quente (*Hot Filament chemical vapor deposition-HFCVD*).

3.1 Sistema utilizado

As experiências de crescimento de diamantes realizadas a partir do ataque químico à grafite pelo hidrogênio atômico realizadas utilizaram um reator conforme o diagrama da Figura 3.1. O volume deste reator é de 3,7 L usinado em aço inox possuindo internamente uma entrada de gas, um suporte de filamentos, um suporte para a grafite e o substrato e um termopar tipo k. O sistema é composto ainda de:

1. uma bomba mecânica Edwards, dois estágios modelo C560694, 60 Hz, 172 cv, 1720rpm;
2. um controlador de fluxo de gás Edwards controller 1605, 5 canais;
3. um controlador de pressão Active Gauge Edwards;
4. um medidor de temperatura Autonics modelo T4WM-N3NKCC, K(CA), Range: 0-1200°C, e
5. duas fontes de corrente contínua 0-50 V e 0-40 A Suplitech FA5040.

Na Figura 3.1 está um diagrama que representam os sistemas interno e externo do reator HFCVD.

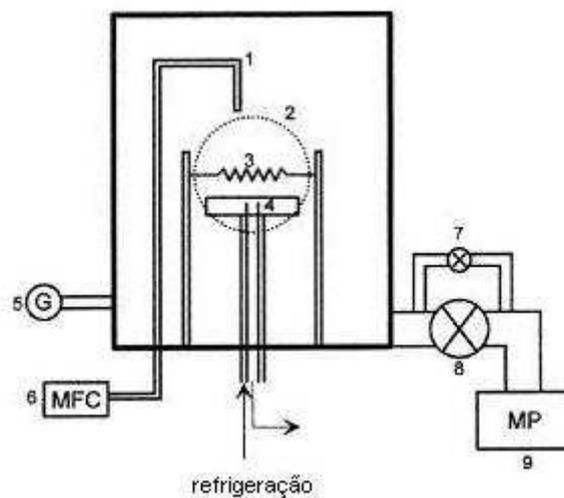


FIGURA 3.1 Diagrama do sistema HFCVD; (1) Entrada de gás; (2) Região de ativação; (3) Filamentos de tungstênio; (4) Porta substrato; (5) Controlador de pressão; (6) Controlador de fluxo; (7) Válvula de escape; (8) Válvula principal; (9) Bomba de vácuo.
 FONTE ADAPTADA DE: SHIN et al. (2002).

Geralmente, os crescimentos de diamantes CVD neste tipo de reator são feitos em intervalos de pressão que variam entre 10 e 50 Torr, com fluxo de gases entre 40 a 100 sccm e distância entre filamento e substrato variando de 1 até 7 mm.

3.1.1 Funcionamento do sistema

A pressão, antes do início das reações químicas e da erosão da grafite, era de aproximadamente 2 Torr. A configuração usada mantinha o substrato posicionado sob os filamentos e sobre a grafite. E neste espaço, chamado de região de ativação, o hidrogênio interagia com a superfície da grafite. Após o ajuste do fluxo de hidrogênio a pressão era estabilizada, iniciando o aquecimento dos filamentos, que por sua vez, provocavam um gradiente de temperatura. Através da fonte de corrente contínua FA 5040 DC Supletec conectada aos filamentos era gerada uma corrente elétrica que causava o aquecimento dos filamentos. A temperatura de 2100°C no filamento era então estabilizada e medida através de um pirômetro óptico. Devido ao fato do filamento irradiar calor ocorria o aumento gradual de temperatura na região do substrato, iniciando a carbonetação dos filamentos. A partir do momento em que se verificava o final da carbonetação era ajustada à temperatura da grafite através de uma segunda fonte

externa de corrente elétrica contínua conectada ao suporte da grafite. A posição do termopar, internamente a grafite, foi estrategicamente posicionada de maneira a fornecer uma temperatura mais próxima possível da superfície na qual ocorria a reação entre o hidrogênio e a grafite.

Após estas etapas foram iniciadas: o processo de nucleação do substrato, da coalescência das ilhas de diamantes e do crescimento do filme em espessura. Na Figura 3.2 é apresentada uma foto do reator HFCVD utilizado para a realização das experiências de crescimento de diamante. Nesta foto é possível observar a parte interna do reator que consiste em: suporte de substratos, suporte dos filamentos de tungstênios, a entrada de gases sobre o substrato, o porta substrato e o termopar inserido na grafite.



FIGURA 3.2 Foto do reator HFCVD utilizado. Internamente estão: (1) Suporte de substrato; (2) Suporte de filamento; (3) Entrada de gases; (4) Termopar.

3.2 Preparação das amostras

A necessidade de um pré-tratamento nas amostras de silício já é bem estabelecida em vários estudos de crescimento de diamante com este tipo de substrato. Foi verificado neste trabalho que amostras crescidas sem pré-tratamento não podem ser usadas no crescimento de diamantes, pois não são verificadas quantidades relevantes de diamantes para formar um filme.

Tal processo de tratamento é feito com o uso de um aparelho de ultra-som que promoverá efeitos de riscaduras microscópicas na amostra. As amostras foram colocadas no ultra-som mergulhadas em acetona, em um primeiro momento para a

retirada de sujeiras provenientes do manuseio, tais como gordura e micro partículas. Este processo é rápido em relação ao seguinte, que é feito de acordo com o tamanho da amostra, podendo ser feito em 5 minutos para amostras com 15 mm². Após uma secagem da amostra para a completa desorção da acetona, ela é novamente colocada em uma solução de hexano com pó de diamante, com granulometria de até 0,5 µm por um tempo determinado para que possa ocorrer a riscadura da amostra. Em todas as experiências que serão mostradas mais adiante foi usado um tempo de 1 hora de ultrassom e uma limpeza final da amostra para retirada de excessos de pó de diamante.

3.3 Preparação da grafite

Os crescimentos de diamantes foram feitos usando apenas um tipo de grafite (a grafite usada era proveniente sempre da mesma peça origem). A preparação da grafite consistiu na repetição das suas características para os vários experimentos feitos. As dimensões da grafite foram padronizadas em (35 x 35 x 5) mm para todas as experiências realizadas. Antes de cada experimento foi feito um processo de preparação da superfície de reação da grafite com o uso de lixa 1200. Sendo que esse processo era realizado de maneira a preservar as mesmas condições da superfície da grafite atacada pelo hidrogênio, ou seja, tentando preservar sempre a superfície com os respectivos planos basais e de bordas alinhados da mesma forma antes de cada experiência.

3.4 Experiências realizadas

Foram realizadas várias experiências de crescimento de diamante com gás hidrogênio e grafite como única fonte de carbono. Inicialmente, nossos experimentos consistiram em verificar as características gerais e peculiares em cada filme de diamante crescido sobre o silício e relacioná-las com um parâmetro em cada situação.

A primeira série de experiências estava relacionada com a manutenção dos parâmetros: Tempo de deposição, pressão, fluxo de gás e distância entre filamento e substrato. Onde o único parâmetro alterado foi a temperatura da grafite.

A distância entre filamento e substrato (durante todas as experiências realizadas na parte experimental) foi de 3 mm com um tempo de deposição de 4 horas (contados a partir da carbonetação) sob uma pressão interna de 20 Torr com um fluxo de gás hidrogênio em 100 sccm. Foram feitos crescimentos de diamantes em 600, 700, 800 e 900°C.

Na segunda série de experiências foram feitos crescimentos com variação apenas da pressão. A temperatura na grafite foi mantida em 600°C, com um tempo de deposição de 4 horas e fluxo de gás em 100 sccm. As variações de pressões ocorreram em 20, 30, 40 e 50 Torr.

Na terceira série de experiências realizaram-se crescimentos com a variação de fluxo de gás. Tempo de deposição de 4 horas, temperatura na grafite de 600°C e pressão de 30 Torr. Os valores para o fluxo eram de 200, 300, 400 e 500 sccm.

Finalizando, foram feitos crescimentos de 15, 30 e 60 minutos, onde também foram usados os mesmos parâmetros da primeira série de experiências onde se variou apenas a temperatura em cada experimento.

3.5 Técnicas de caracterização

Os filmes de diamantes obtidos sobre o silício e as grafites usadas foram caracterizados qualitativamente e quantitativamente por meio das técnicas de Espectroscopia de Espalhamento Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Neste trabalho foi usado um equipamento MicroRaman Sistema 2000 Renishaw com energia de excitação de laser de Argônio de 2,41 eV cujo comprimento de onda é de 514,5 nm e profundidade de penetração do laser de 5µm.

As imagens de MEV usadas nesta dissertação foram feitas em um equipamento Microscópio Jeol, modelo JSM 5310, pertencente ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais-INPE.

CAPÍTULO 4

NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO

Neste capítulo são mostrados os resultados obtidos a partir dos crescimentos de diamantes com o uso da grafite como única fonte de carbono. Serão feitas análises com o uso das imagens de microscopia eletrônica de varredura e da espectroscopia de espalhamento Raman nos filmes de diamantes crescidos em substratos de silício e na grafite utilizada. Estas análises consistem em verificar: (1) As características morfológicas e estruturais na superfície da grafite após as experiências realizadas e (2) a nucleação sobre o substrato de silício para promover o crescimento do filme de diamante.

4.1 Análise morfológica da grafite

Foram feitas imagens da região de contorno da grafite com o intuito de observar as regiões atacadas e não atacadas pelo hidrogênio durante o processo de crescimento de diamante CVD. Nessas experiências variou-se a temperatura da grafite em 600, 700, 800 e 900°C, mantendo os seguintes parâmetros:

1. Pressão interna do reator em 20 Torr;
2. Fluxo de gás hidrogênio em 100 sccm;
3. Distância entre filamento e substrato de 3 mm;
4. Três filamentos de tungstênio com 123 μm de diâmetro;
5. Temperatura dos filamentos em 2100°C, cada;
6. Substrato de silício (100), do tipo p com resistividade 5 – 10 Ω cm.

Os resultados do ataque químico à grafite pelo hidrogênio confirmam a dependência da erosão da grafite em relação à temperatura. Esta influência pode produzir determinados

produtos a partir da reação entre o hidrogênio e a grafite sendo isto determinante para as reações de superfície. Na seção 2.2.3 (*Planos da rede cristalina da grafite que são atacados pelo hidrogênio e Reações na superfície*) é mostrado que os planos na grafite são atacados de forma seletiva, ou seja, ocorre uma dependência intrínseca em relação aos diferentes planos da rede cristalina da grafite disponíveis à reações. Somando a isso, as diferentes características que existem em particulares amostras da grafite, como discutido na seção 2.1.3 (*Grau de ordenamento*) também são determinantes nos filmes de diamantes CVD.

Na Figura 4.1 é possível observar uma seqüência de quatro imagens da grafite notando-se clara a separação entre a região atacada e não atacada pelo hidrogênio. Onde em (a), (b), (c) e (d) correspondem a temperaturas na grafite de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente.

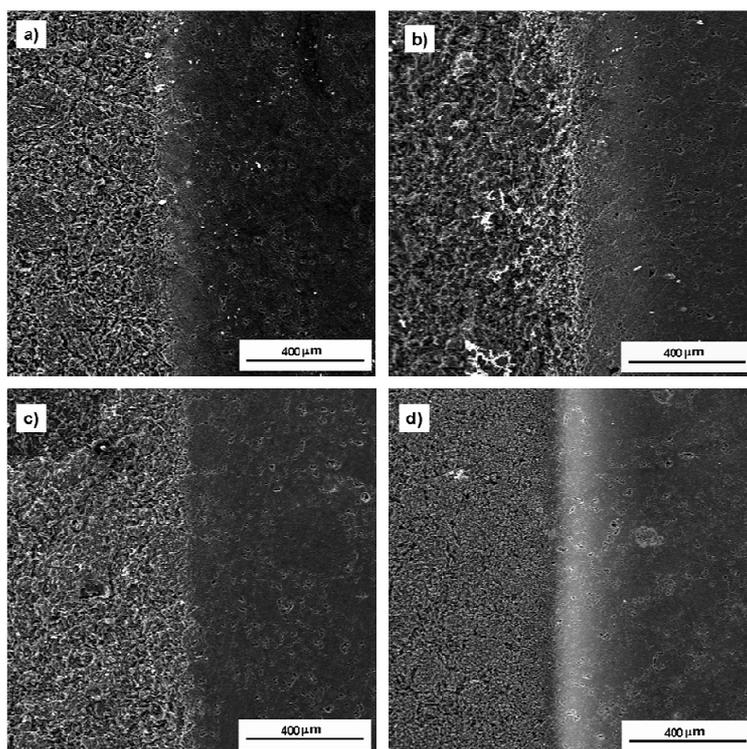


FIGURA 4.1 Imagens MEV (x100) da interface entre as regiões atacadas e não atacadas das amostras de grafite após 1 hora de exposição ao hidrogênio. Onde em (a), (b), (c) e (d) correspondem a temperaturas na grafite de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente.

Todas as amostras apresentaram um severo ataque que causou um visível dano físico no alvo de grafite. Nas imagens da Figura 4.1 estão bem definidas as regiões suaves e ásperas, referentes às regiões da grafite sob a amostra de silício, à direita e, conseqüentemente, o lado que sofre a erosão à esquerda, que foi exposta ao ataque do hidrogênio. Nesta configuração o substrato fez um papel de máscara onde a linha de contorno é evidente.

Na imagem (b) é possível observar que a grafite está mais atacada do que nas demais, porém em (d) as imagens mostram que a grafite está menos erodida. Já (a) e (c) apresentam região de erosão bem semelhantes. Onde em (a), (b), (c) e (d) correspondem a temperaturas na grafite de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente.

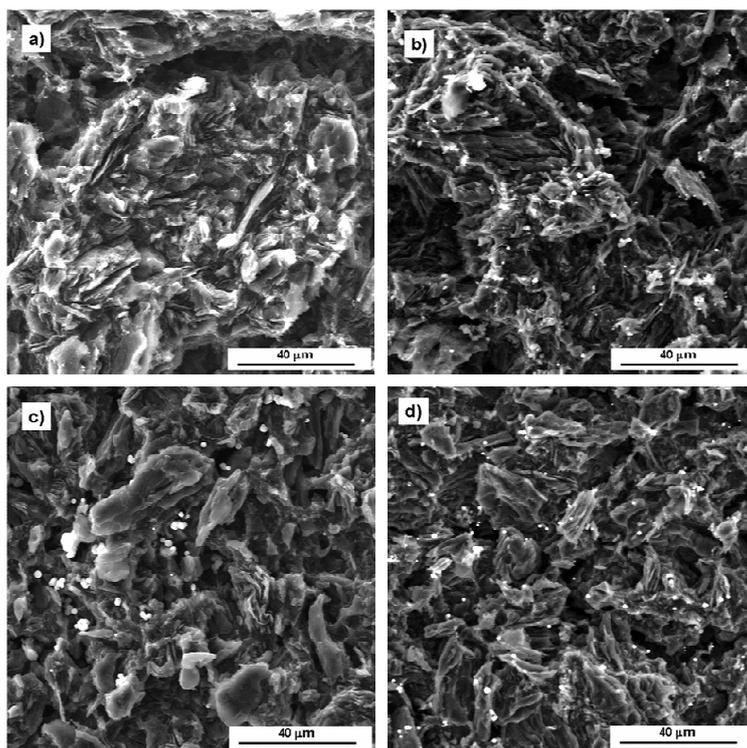


FIGURA 4.2 Imagens MEV (x1000) da região atacada das amostras de grafite após 1 hora de exposição ao hidrogênio. Onde em (a), (b), (c) e (d) correspondem a temperaturas na grafite de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente.

Na Figura 4.2 é possível observar a região atacada da grafite em cada uma das diferentes temperaturas com maior aproximação, onde ficam evidentes os danos na superfície. Todas as imagens apresentaram um intenso ataque de hidrogênio. A análise das imagens contidas nesta Figura mostra que não há diferenças morfológicas significativas entre os processos de erosão da grafite em diferentes temperaturas.

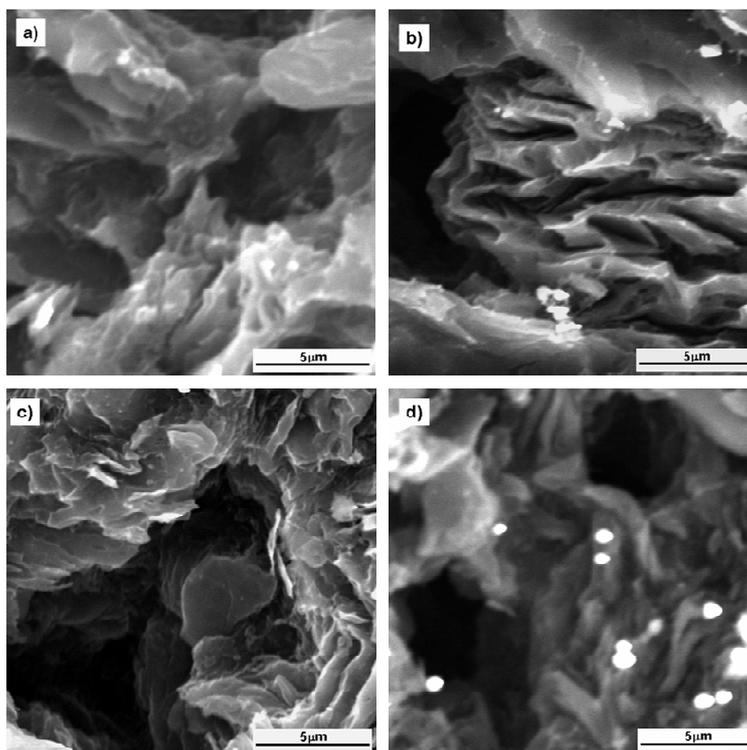


FIGURA 4.3 Imagens MEV (x7500) da região atacada das amostras de grafite após 1 hora de exposição ao hidrogênio. Onde em (a), (b), (c) e (d) correspondem a temperaturas na grafite de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente.

Na Figura 4.3 não é possível verificar, se houve ou não, ataques preferenciais do hidrogênio a este tipo de grafite utilizada, mas a forma indefinida de erosão ocorrida pode ser atribuída ao alto nível de desordem da superfície original da grafite (como visto em 2.1.3 *Grau de ordenamento*) que expôs altas quantidades de planos de borda em um modo diferente do alvo utilizado por Balooch e Olander (1975) que usaram uma grafite com estrutura mais organizada, do tipo HOPG. Desta maneira, supõe-se que ambos os planos da rede cristalina da grafite são expostos sem modo preferencial como pode ser notado através do processo de erosão demonstrado nestas imagens. Contudo,

após esta exposição ocorre também um aumento na desordem da superfície, que é observado no espectro Raman da grafite e que será comentado mais adiante.

4.2 Análise estrutural da grafite

A Figura 4.4 mostra o espectro Raman da grafite comercial usada nas experiências realizadas neste trabalho. Este espectro foi realizado na grafite polida, ou seja, antes do ataque feito pelo hidrogênio e conseqüentemente, após a preparação do alvo.

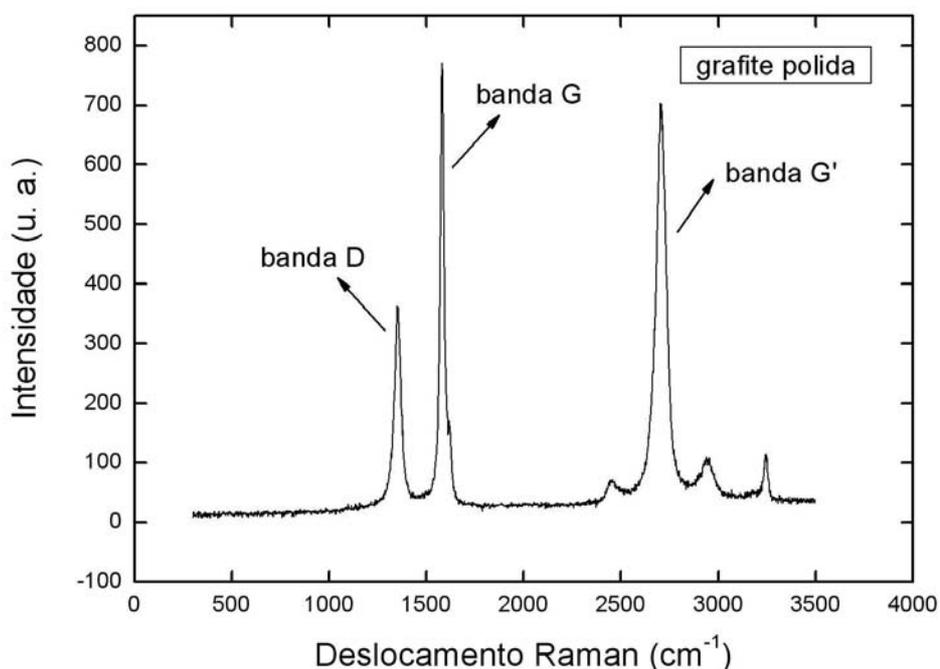


FIGURA 4.4 Espectro Raman da grafite comercial polida usada com fonte de carbono.

Neste espectro são mostradas as bandas D, G e G' em 1350, 1580 e 2700 cm^{-1} , respectivamente. Ao analisar este espectro é possível obter informações da estrutura da grafite através das razões de intensidade entre as bandas D e G (I_D/I_G) e de largura a meia altura das bandas G e G' indicadas por $\Delta\nu_G$ e $\Delta\nu_{G'}$. Estas razões são obtidas através da deconvolução das curvas geradas pelos espectros Raman a partir de ajustes de curvas por funções Lorentzianas.

Para analisar a grafite comercial usada neste estudo, se torna importante inserir a hipótese que, a partir do processo de polimento usado antes de cada experiência, os defeitos superficiais na grafite podem contribuir nos resultados obtidos neste trabalho. Onde nesta grafite são encontrados os valores de 0,47; 26 cm^{-1} e 57 cm^{-1} para I_D/I_G , $\Delta\nu_G$ e $\Delta\nu_G'$, respectivamente. Estes valores demonstram que existe uma diferença estrutural entre a grafite usada neste trabalho em relação à grafite usada por Balooch e Olander (1975) como mostrado na seção 2.2.3 (*Planos da rede cristalina da grafite que são atacados pelo hidrogênio e Reações na superfície da grafite*). Para efeito de comparação, a grafite do tipo HOPG, geralmente, apresenta um $I_D/I_G = 0,07$ e um $\Delta\nu_G = 23\text{ cm}^{-1}$.

O grau de ordenamento na grafite foi investigado através de uma sistemática análise realizada em cinco pontos espaçados coerentemente sobre a grafite usada nas experiências de crescimento. Na Figura 4.5 estão alguns dos espectros Raman da grafite feitos sobre os determinados pontos que sofreram erosão.

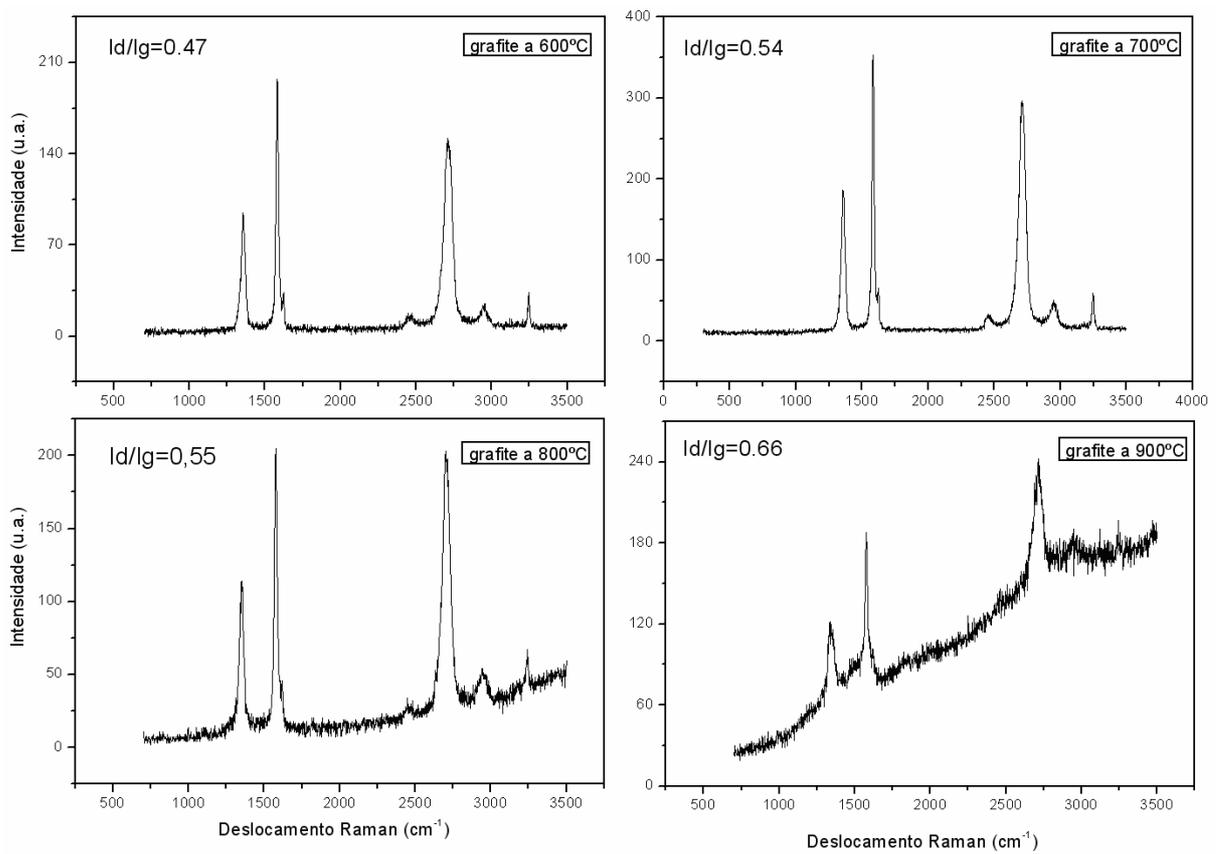


FIGURA 4.5 Alguns dos espectros Raman das grafites que sofreram erosão devido ao ataque do hidrogênio nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900°C para tempos de exposição de 60 minutos usados na verificação das alterações da estrutura cristalina da superfície.

Os comportamentos de I_D/I_G , $\Delta\nu_G$ e $\Delta\nu_{G'}$ em função da temperatura estão apresentados em três gráficos na Figura 4.6.

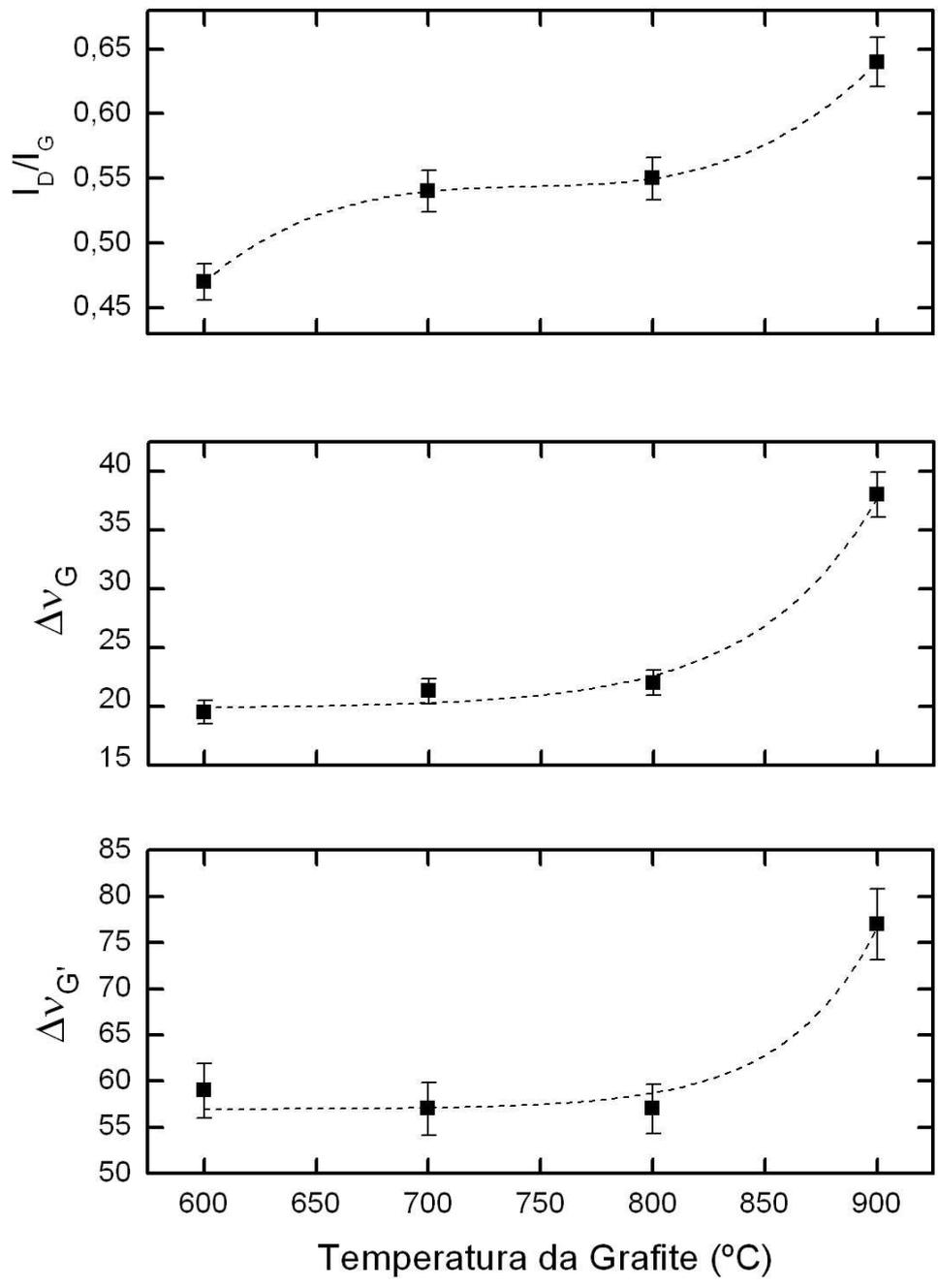


FIGURA 4.6 Evolução do grau de ordenamento na grafite em função da temperatura (a) razão de intensidade entre as bandas D e G (I_D/I_G) e da razão de largura a meia altura entre as bandas G e G' indicadas por (b) Δv_G e (c) $\Delta v_{G'}$.

A análise da grafite polida, ou seja, antes do processo de ataque pelo hidrogênio mostra uma razão I_D/I_G menor quando comparada com a situação do alvo depois de decorrido cada ataque. Esta razão se mantém crescente com o aumento da temperatura na grafite, provavelmente por dois motivos:

1. Ao tratamento térmico que ocorre na grafite. Pois, em cada crescimento aumenta-se a temperatura da grafite que se encontra em temperatura ambiente provocando uma reestruturação da rede cristalina, principalmente em 900°C;
2. Devido ao ataque do hidrogênio ocorrer em camadas mais internas da grafite permitindo a ocorrência de uma maior interação entre o hidrogênio e os planos de borda fazendo com que a banda D, que está relacionada à desorganização da grafite, se torne mais aparente no espectro Raman da grafite aquecida a 900°C.

Esta interação pode ser entendida como a formação das vacâncias da grafite que são muito mais facilmente atacadas pelo hidrogênio como estudado na seção 2.2.3 (*Planos da rede cristalina da grafite que são atacados pelo hidrogênio e Reações na superfície*), acontecendo sem nenhuma energia de ativação (KANAI et al., 2001).

A dependência do processo de ataque à grafite pelo hidrogênio em relação a temperatura pode ser analisada considerando o mecanismo de transporte do hidrogênio, como estudado na seção 2.2.2 (*Captura e transporte do hidrogênio na grafite*), permitindo inferir a ocorrência de sítios de captura e o transporte de hidrogênio como uma seqüência de captura e liberação, ou seja, como um processo de difusão controlada no qual existe uma rápida difusão para adsorção.

A dependência entre o coeficiente de difusão e a temperatura do alvo foi estudada na seção 2.2.1 (*Difusão do hidrogênio na grafite*) onde é relatada a grande discrepância encontrada entre os valores para o coeficiente de difusão de diversos autores. Contudo, no intervalo de temperatura entre 600 e 900°C verifica-se que o coeficiente de difusão apresenta diferença entre uma e três ordens de grandeza. Estes estudos possibilitam inferir que a 900°C o hidrogênio pode penetrar profundamente na grafite provocando uma alta contribuição na banda D observada a partir do espectro Raman nesta

temperatura de alvo. Nos crescimentos realizados sob temperatura de 600, 700 e 800°C, o comportamento para a banda G demonstra-se constante a qual se demonstra coerente com a banda G'. Apesar disto, um aumento marcante da desordem na grafite em 900°C é verificado. Portanto, estes resultados apresentam importantes concordâncias e confirmam a sensibilidade Raman para modificações na superfície da grafite.

4.3 Nucleação do diamante em relação à temperatura da grafite

A ocorrência da nucleação nos substratos de silício depende fortemente da preparação de amostra como está descrito na seção 3.2. (*Preparação das amostras*). Tal processo é feito com o objetivo de alcançar uma boa taxa de nucleação, entre 10^7 a 10^8 grãos/cm². Sendo que a nucleação sobre o substrato de silício ocorre a partir de sítios criados em um processo de riscadura na área de deposição formando camadas intermediárias de carbeto estáveis (BELTON et al., 1989). Este intermediário de carbono, provavelmente com ligações disponíveis sp e sp², sofre uma hidrogenação reestruturando as ligações terminais em sp³ ao qual ocorrerá o início do processo de formação da rede cristalina do diamante. A relação existente entre a taxa de nucleação e a morfologia do filme ocorre de maneira que quanto maior a densidade de núcleos menor será o tamanho de grão tornando a superfície mais plana. Esta relação também mostra que a alta densidade de núcleos favorece a aderência do filme ao substrato, mas nenhum estudo sistemático foi realizado a respeito, isto foi verificado apenas visualmente através das imagens de MEV em alguns filmes seccionados para verificação de espessura. A nucleação sobre o substrato de silício usando a grafite acontece devido à disponibilidade das moléculas precursoras na formação da rede cristalina do diamante, como mencionado na seção 2.3 (*Crescimento do diamante*). Relacionada a esta disponibilidade, foi citada na seção 2.2.3 a dependência dos produtos, metano e acetileno, provenientes da grafite em relação à temperatura do alvo quando atacada pelo hidrogênio. Desta maneira, este ataque promove vacâncias nos planos de borda da grafite, onde os átomos de carbono, por sua vez, possuem um papel fundamental: o de fornecer à região sobre o substrato, através de desorção da grafite atacada, várias moléculas de metano e demais hidrocarbonetos após uma seqüência de ataques. A seguir, será mostrado como a temperatura da grafite contribuiu para a nucleação do substrato nas experiências

realizadas. A nucleação e o crescimento do diamante foram observados a partir das imagens de MEV em tempos de crescimento de 15, 30 e 60 minutos. Nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 as temperaturas de 600, 700, 800 e 900°C correspondem às imagens (a), (b), (c) e (d), respectivamente em cada imagem. Na Figura 4.6 são apresentados os crescimentos realizados em 15 minutos. As amostras produzidas em 600 e 700°C apresentam a maior parte do substrato coberto com aglomerados de diamante, que é característico do processo de coalescência em processo de estágio avançado. Uma cuidadosa observação nas imagens de MEV permite observar a alta taxa de nucleação a temperaturas de 600 e 700°C. Um decréscimo acentuado da nucleação é observado em 800 e 900°C onde os grãos de diamante quase desaparecem, com apenas poucas e pequenas regiões com grãos na amostra.

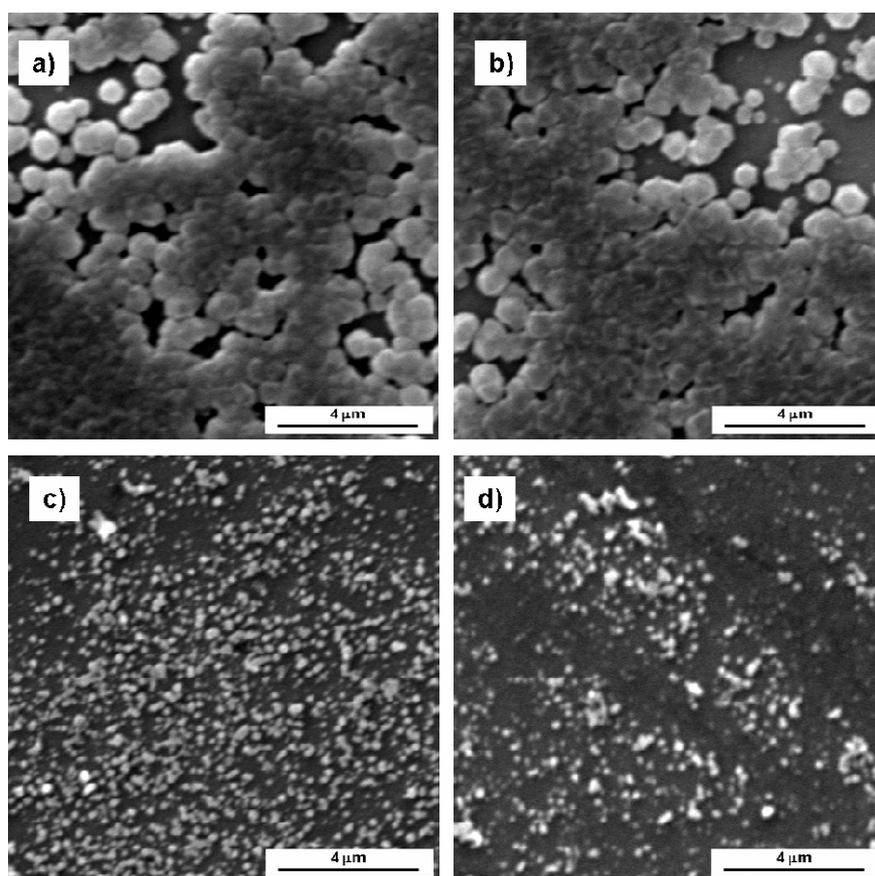


FIGURA 4.7 Imagens MEV (x10000) de filmes de diamantes crescidos em 15 minutos a partir da grafite. Onde em (a), (b), (c) e (d) correspondem a temperaturas na grafite de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente.

Para uma melhor visualização de tal processo de nucleação, um conjunto de amostras é mostrado na Figura 4.7, referente ao crescimento no tempo de 30 minutos. Os filmes formados em 600, 700 e 800°C estão contínuos sobre o substrato de silício, mostrando uma alta densidade de nucleação, se comparado este tempo de crescimento ao convencional com o uso de gás metano diluído em hidrogênio, a taxa de nucleação também esta alta, em torno de 10^9 (grãos)/ cm^2 . Este comportamento é mais evidente para filmes em 600°C, pois, o tamanho de grão aumenta para temperaturas de 700 e 800°C devido ao decréscimo da taxa de nucleação. Em 900°C apenas pequenos aglomerados de filme podem ser observados, mostrando uma baixa taxa de nucleação e grandes tamanhos de grãos.

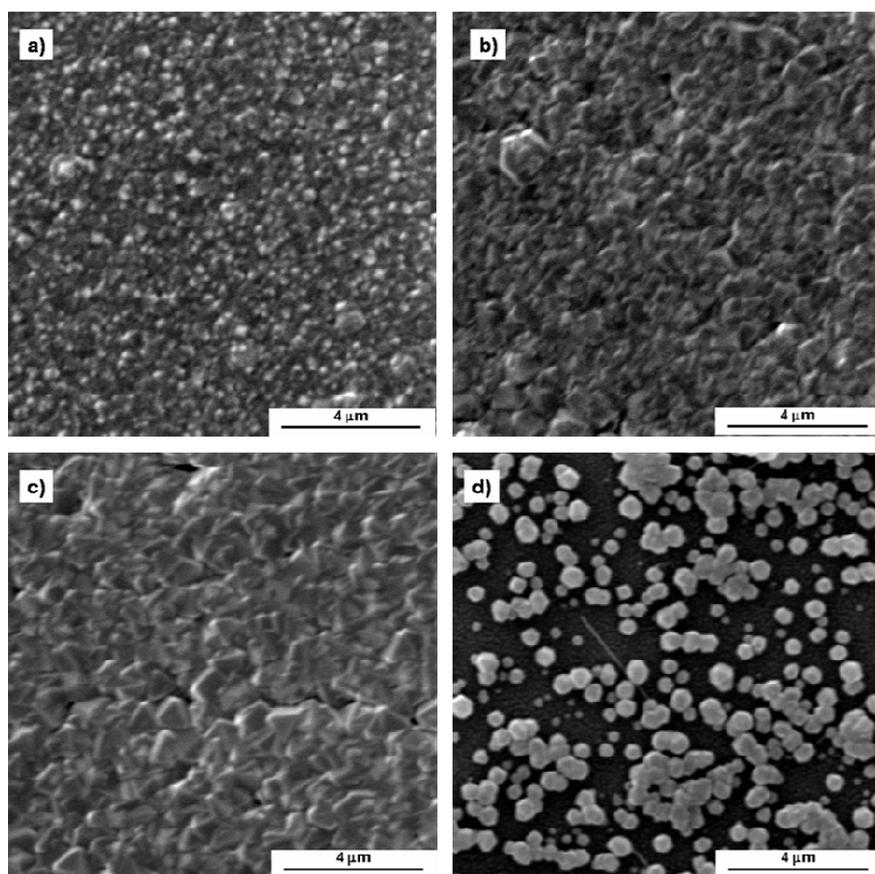


FIGURA 4.8 Imagens MEV (x10000) de filmes de diamantes crescidos em 30 minutos a partir da grafite. Onde em (a), (b), (c) e (d) correspondem a temperaturas na grafite de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente.

Para as amostras crescidas em 1 hora foram observados comportamentos similares, em relação aos crescimentos decorridos em 15 e 30 minutos, conforme a Figura 4.9, onde apenas o tamanho de grão aumentou tornando-se mais evidente para filmes em 600 e 700°C. Em 900°C apenas poucos grãos de diamante foram novamente observados sobre o substrato.

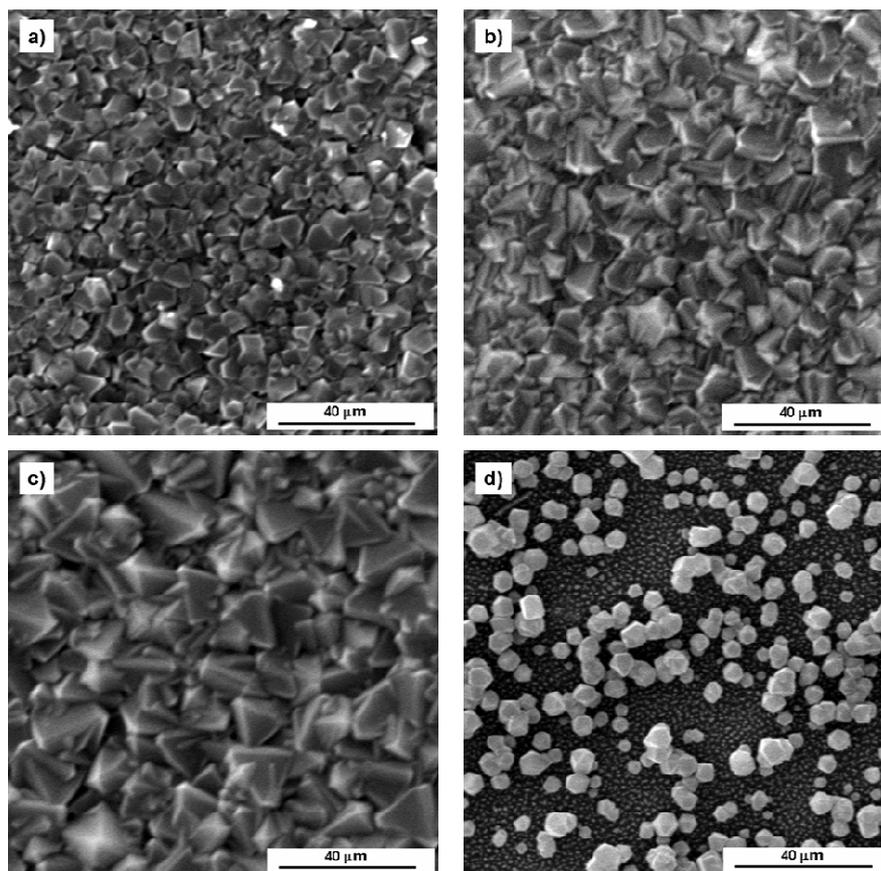


FIGURA 4.9 Imagens MEV (x1000) de filmes de diamantes crescidos em 60 minutos a partir da grafite. Onde em (a), (b), (c) e (d) correspondem a temperaturas na grafite de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente.

A influência de temperatura de substrato em tal processo de crescimento de diamante é explicada na seção 2.2.3, onde a partir dos resultados de Balooch e Olander (1975) é mostrada a clara separação entre os regimes de temperatura para produção de metano, recombinação do hidrogênio e a formação do acetileno. De fato, eles discutiram apenas a formação de acetileno em temperaturas acima de 727°C e a temperatura máxima para a produção de metano estaria em 527°C. Entretanto, é conhecido que o metano é o

provável hidrocarboneto para a produção do diamante em 600°C (HARRIS, 1990), apesar de ser uma baixa temperatura para o crescimento do diamante, que pode conduzir também a alta taxa de nucleação observada.

4.4 Pureza do filme de diamante

A qualidade dos filmes de diamante foi verificada através de uma seqüência e sistemática análise dos espectros de espalhamento Raman feita para os três conjuntos de amostras, que permitiram calcular o diamante contido em cada estágio de crescimento e temperatura. A evolução deste comportamento também está associada com a prévia discussão a partir da morfologia das imagens. Os espectros Raman foram feitos em configuração de espalhamento em temperatura ambiente empregando laser de argônio com comprimento de onda de 514 nm. O feixe de laser foi focado na amostra usando a lente objetiva com aumento de 50x que corresponde a um tamanho pontual de 20 micrometros no diâmetro para penetração de feixe de aproximadamente 5 μm .

O objetivo deste procedimento é comparar a média dos resultados quando uma vasta área de prova é analisada nas mesmas condições experimentais. Para medidas mais representativas um grande número de espectros foi feito onde cinco pontos em todas as amostras são escolhidos em uma área central de 4 mm². Para cada ponto em tal área, o espectro é varrido cinco vezes, de maneira a provar a estatística dos dados Raman. A quantidade relativa de carbono diamante em cada filme, também chamada pureza do diamante, pode ser obtida pela análise quantitativa do espectro Raman. Com o intuito de separar as contribuições das fases do diamante e da grafite do espalhamento total Raman cada espectro Raman foi deconvoluído em funções Lorentzianas, além da subtração da concentração da chamada linha de base, ou “*background*”, devido ao efeito de luminescência. Para ajuste da ampla banda centrada em 1550 cm⁻¹, foi necessário tomar três diferentes bandas de contribuição, que são: Os picos D e G da grafite em torno de 1345 e 1560 cm⁻¹, e mais uma banda de pequena intensidade, em aproximadamente 1470 cm⁻¹. Tais quantidades de diamantes nos filmes foram calculadas pela relação 4.1 (FERREIRA et al., 2002).

$$C_d = \frac{100A_d}{A_d + \frac{\sum A_i}{50}} \quad (0.1)$$

onde: A_d e A_i são as áreas sob os ajustes das curvas correspondentes ao pico do diamante (A_d) em 1332 cm^{-1} e as demais bandas gráficas (A_i).

São apresentados a seguir, alguns dos espectros de espalhamento Raman utilizados para o cálculo da quantidade de carbono diamante em cada filme. Na Figura 4.10 são apresentadas quatro curvas sobrepostas. Cada curva representa o espectro Raman do filme de diamante crescido com um tempo deposição de 15 minutos, onde em (a) corresponde à temperatura na grafite de 600°C , em (b) 700°C , em (c) 800°C e em (d) 900°C . É apresentada, para cada temperatura, apenas uma das curvas entre os cinco pontos dentro da área de 4 mm^2 na grafite devido ao excessivo número de espectros gerados.

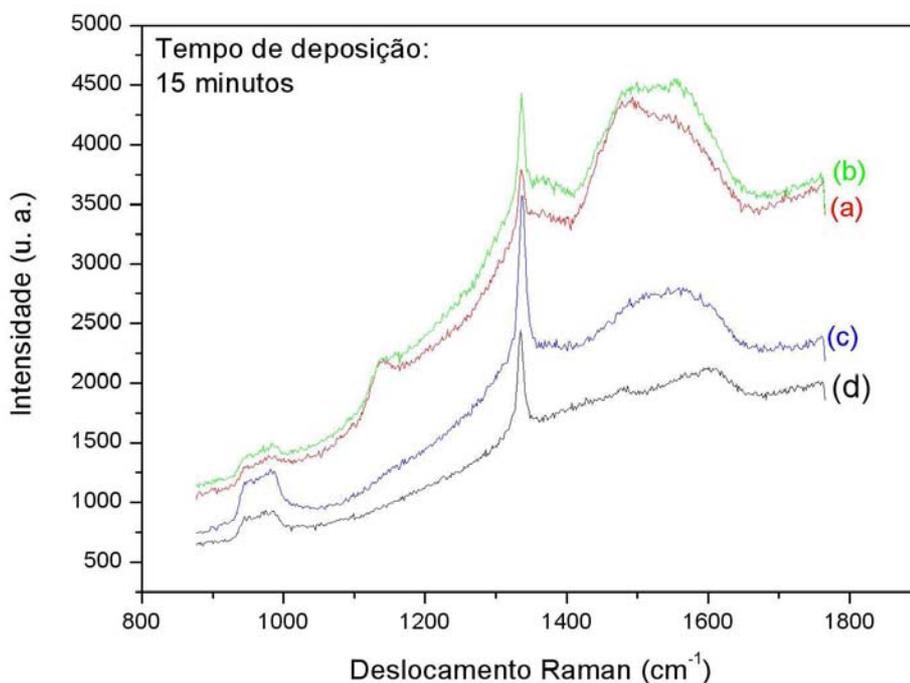


FIGURA 4.10 Cada uma das quatro curvas sobrepostas representa um dos cinco pontos do filme de diamante crescidos com um tempo de deposição de 15 minutos, onde em (a) corresponde a 600°C , em (b) 700°C , (c) 800°C e (d) 900°C .

Assim como, na Figura 4.10, temos na Figura 4.11 quatro curvas sobrepostas. Cada curva representa o espectro Raman do filme de diamante crescido com um tempo deposição de 30 minutos, onde em (a) corresponde à temperatura na grafite de 600°C, em (b) 700°C, em (c) 800°C e em (d) 900°C.

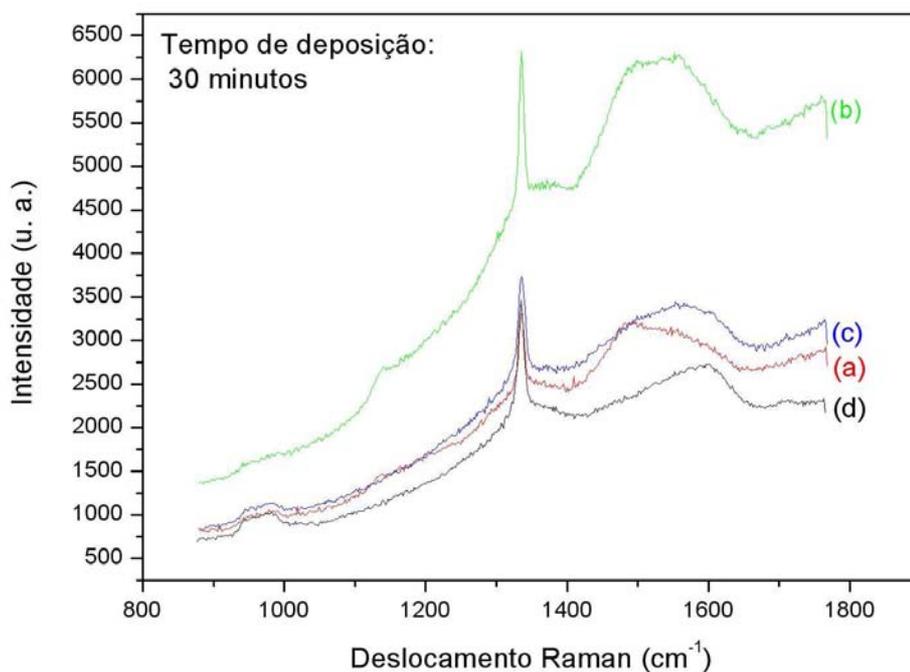


FIGURA 4.11 Cada uma das quatro curvas sobrepostas representa um dos cinco pontos do filme de diamante crescidos com um tempo de deposição de 30 minutos, onde em (a) corresponde a 600°C, em (b) 700°C, (c) 800°C e (d) 900°C.

E finalmente, em 4.12 temos as quatro curvas sobrepostas que representam os espectros Raman dos filmes de diamante crescidos com um tempo deposição de 60 minutos, onde em (a) corresponde à temperatura na grafite de 600°C, em (b) 700°C, em (c) 800°C e em (d) 900°C.

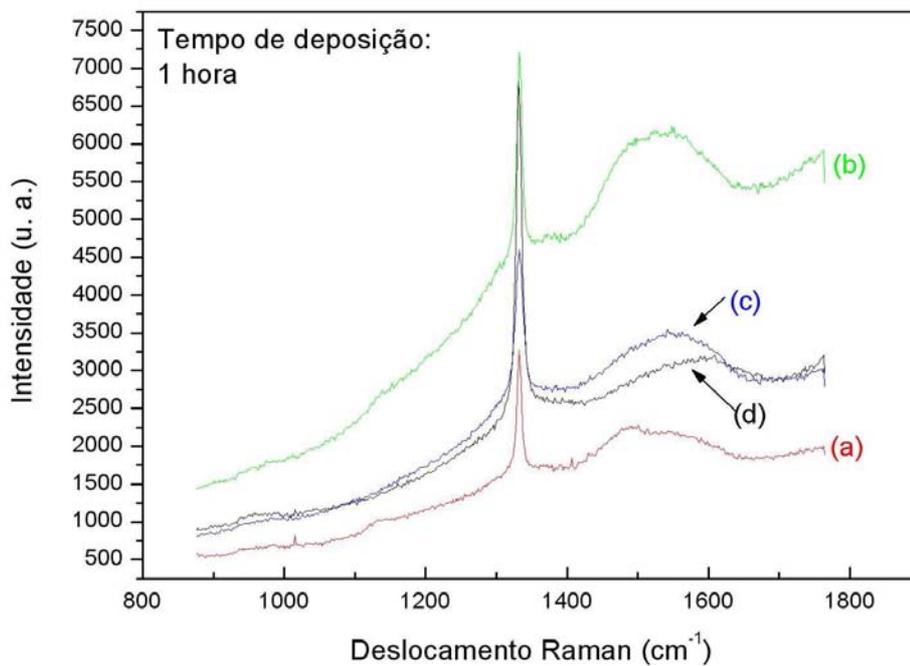


FIGURA 4.12 Cada uma das quatro curvas sobrepostas representa um dos cinco pontos do filme de diamante crescidos com um tempo de deposição de 60 minutos, onde em (a) corresponde a 600°C, em (b) 700°C, (c) 800°C e (d) 900°C.

Na Figura 4.13 estão os resultados da quantidade de carbono diamante como função da temperatura da grafite para os três tempos de crescimento em 15, 30 e 60 minutos, respectivamente. A margem de erro presente nos gráficos é feita baseando-se no desvio quadrático da média. Este procedimento foi empregado em todos os filmes crescidos.

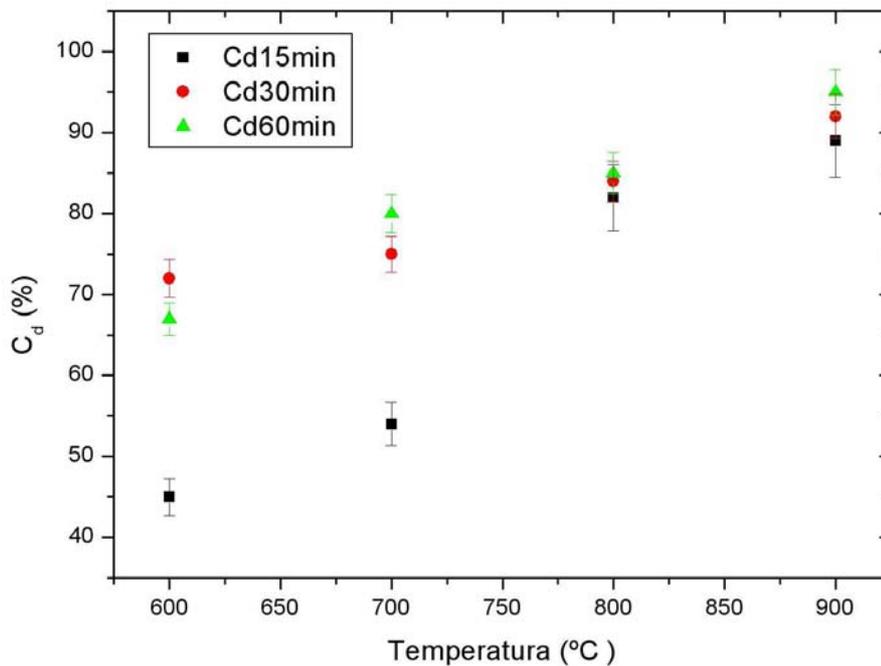


FIGURA 4.13 Quantidade de diamante como função da temperatura da grafite para os três estágios de crescimento: 15, 30 e 60 minutos.

Como esperado, a qualidade do filme aumenta com a temperatura de deposição para os três estágios de crescimento. Particularmente, um interessante comportamento é observado nos crescimento de 15 minutos em 800 e 900°C, onde apenas poucas quantidades de grãos são formadas na superfície do substrato de silício, estes grãos apresentaram uma boa qualidade com uma fração de carbono diamante acima de 80%, que está na mesma escala de amostras crescidas durante 30 e 60 minutos. A menor quantidade de carbono diamante observada nas temperaturas de 600 e 700°C está diretamente relacionada com a alta taxa de nucleação devido à formação de ligações sp^2 em torno dos contornos de grãos. Estes resultados mostram um bom ajuste com as imagens de MEV e com o mecanismo de formação de metano proposto por Balooch e Olander (1975) no qual mostraram que em 600 e 700°C ocorre uma grande quantidade de carbono disponível para a formação do diamante. Desta maneira a alta densidade de grãos tem promovido uma alta contribuição da fase sp^2 nos contornos de grãos detectada pelo espectro Raman.

CAPÍTULO 5

VARIAÇÃO DE PARÂMETROS DE CRESCIMENTO

Neste capítulo é feita uma discussão a respeito da influência da variação de alguns parâmetros nos processos de crescimento de diamante CVD. Estes parâmetros são: temperatura, pressão e fluxo de gases. Alguns parâmetros foram mantidos em todas as experiências realizadas, que são:

1. distância entre filamento e substrato de 3 mm;
2. temperatura de filamento de 2100°C;
3. tempo de deposição de 4 horas.

Em cada filme de diamante CVD crescido foram feitas imagens de MEV para observação da morfologia, tamanho de grão e espessura do filme. Somando a isso, os respectivos espectros de espalhamento Raman possibilitaram a análise qualitativa e quantitativa em cada amostra, considerando a razão sp^2/sp^3 entre os picos.

Além destes, foi verificada em cada experiência, com tempo de deposição de 4 horas, a eficiência do processo de ataque à grafite pelo hidrogênio atômico para a formação do filme de diamante (EP), que de acordo com o trabalho de Woo et al. (1997), é calculada através da razão entre o ganho de massa do substrato após a deposição de diamante (m_s) e da perda de massa da grafite após a erosão (m_g) conforme a expressão 5.1.

$$EP (\%) = \frac{m_s}{m_g} * 100 \quad (0.1)$$

Para os filmes produzidos neste trabalho tal eficiência EP foi calculada em função dos parâmetros de temperatura da grafite, da pressão interna do reator e do fluxo de gás hidrogênio.

5.1 Variação da temperatura

Inicialmente, foram realizadas experiências em quatro temperaturas: 600, 700, 800 e 900°C. A temperatura referida neste tópico está relacionada diretamente com a temperatura da superfície de reação da grafite exposta ao hidrogênio atômico. Esta temperatura foi determinada com a inserção da ponta do termopar em 10 mm na parede lateral da grafite a uma distância de 0,5 mm da superfície (conforme mostrado na Figura 3.2). Dessa maneira, o termopar indica a temperatura da grafite na região atacada pelo hidrogênio que, por sua vez, funciona como fonte de carbono para as reações necessárias para a formação do filme de diamante. Na Figura 5.1 as imagens (a), (b), (c) e (d) correspondem aos crescimentos de diamantes ocorridos às temperaturas na grafite de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente. Onde o fluxo de hidrogênio foi de 100 sccm e a pressão interna do reator constante em 20 Torr.

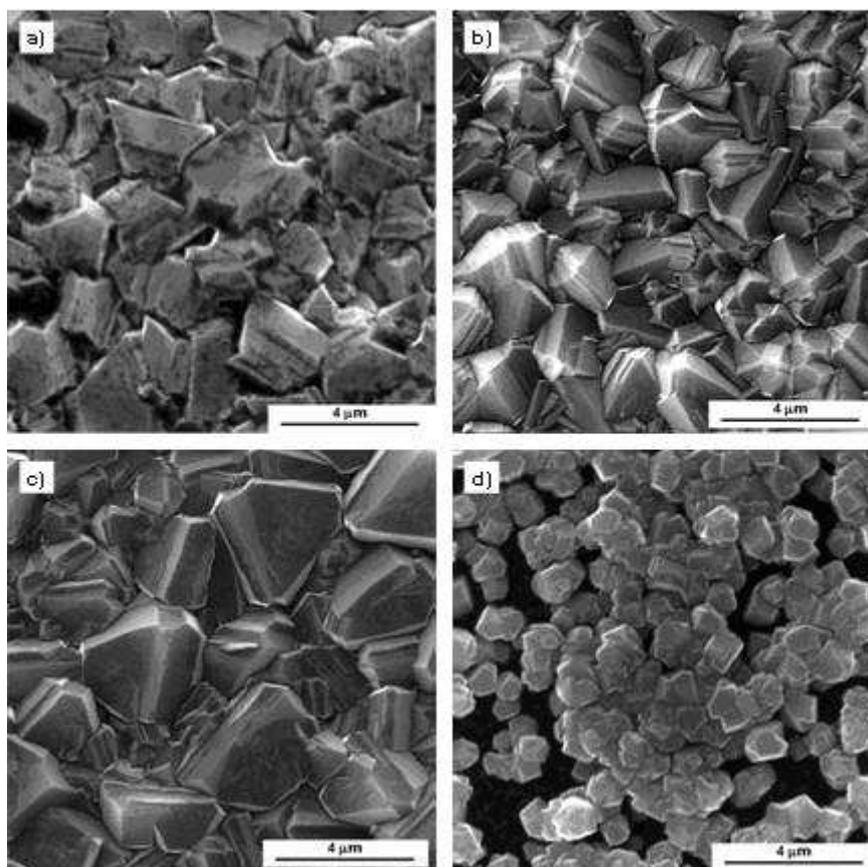


FIGURA 5.1 Imagens de MEV das superfícies dos filmes de diamante com aumento de 10000x. As imagens (a), (b), (c) e (d) correspondem aos crescimentos de diamantes ocorridos às temperaturas na grafite de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente.

Na Figura 5.1 é possível notar as diferenças morfológicas existentes entre os filmes crescidos nas diferentes temperaturas. Nos crescimentos ocorridos em 600, 700 e 800°C, a superfície do substrato foi totalmente coberta, enquanto que em 900°C isso não ocorre. À temperatura de 900°C é verificado o crescimento de diamantes apenas em aglomerados. Esta diferença é justificada através da quantidade disponível de moléculas de metano sobre o substrato de silício. Sendo esta disponibilidade intrinsecamente dependente da temperatura da grafite exposta ao hidrogênio. Nas temperaturas de 700 e 800°C os grãos de diamantes estão bem facetados com predominância da orientação planar (111), porém em 600°C, percebe-se nitidamente a orientação (100) como predominante. Já em 900°C, a orientação planar é totalmente aleatória. Esta orientação planar de cada filme é justificada pela competição entre as diferentes orientações, ou seja, a direção com maior taxa de crescimento se sobrepõe à de menor taxa (WILD et

al., 1993). Dessa forma em 600°C as imagens MEV, aparentemente, indicam uma predominância da orientação (100), enquanto que em 700 e 800°C à orientação (111). A média do tamanho de grão dos diamantes no filme crescido a 600°C apresenta um comprimento de face em torno de 2 μm . No filme de diamante mostrado nas imagens (b) e (c) nota-se uma heterogeneidade de tamanho de grão, porém os maiores grãos são encontrados no filme crescido a 800°C. A homogeneidade de tamanho de grão em (d) mostra para 900°C um tamanho de grão de aproximadamente 1 μm . Na seqüência, são apresentados, na Figura 5.2, os espectros Raman sobrepostos de cada um dos filmes crescidos sob diferentes temperaturas.

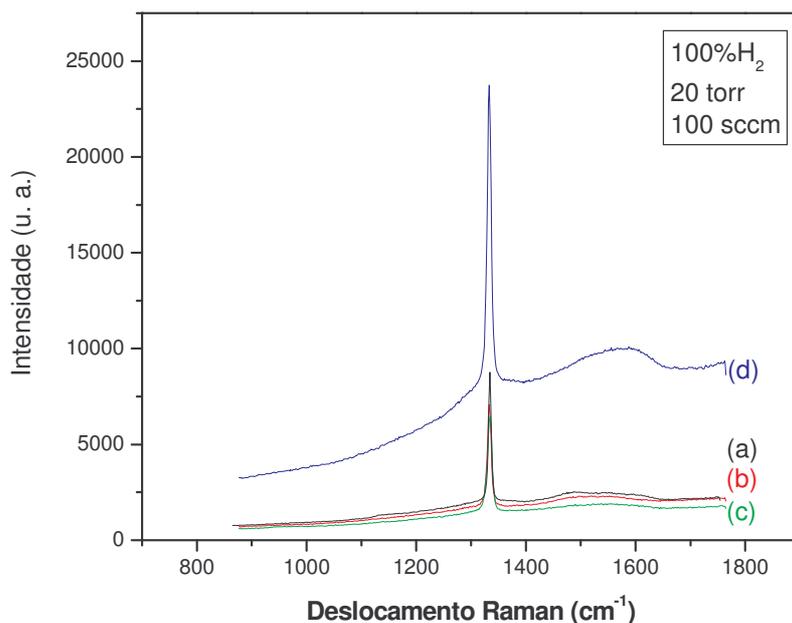


FIGURA 5.2 Espectros Raman dos filmes de diamante com variação de temperatura. As curvas (a), (b), (c) e (d) correspondem aos crescimentos de diamantes ocorridos às temperaturas na grafite de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente.

Na Figura 5.2 são mostrados em (a), (b), (c) e (d) os espectros Raman dos filmes de diamante crescidos em 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente. Em todos os espectros

é nítido o pico em 1333 cm^{-1} , que é característico da rede cristalina do diamante. Nas curvas (a), (b) e (c) nota-se uma similaridade de comportamento da banda larga de baixíssima intensidade em torno de 1550 cm^{-1} , enquanto que em (d) a mesma é mais intensa indicando a presença de carbono amorfo no filme. Contudo, é verificado que os filmes crescidos em $600, 700$ e 800°C possuem uma boa qualidade de diamante, ou seja, uma baixíssima intensidade de banda de carbono amorfo. Porém, em 900°C o filme apresentou uma menor qualidade.

Um parâmetro importante a ser analisado é a eficiência do aproveitamento do carbono obtido a partir do processo de ataque à grafite na formação indireta do filme de diamante (WOO et al., 1997). Esta eficiência é calculada pela expressão 5.1, e consiste em relacionar o quanto de carbono da grafite foi aproveitado para a formação do filme de diamante. Após as quatro horas de deposição na temperatura de 600°C , a grafite perdeu $0,2118\text{ g}$ da sua massa inicial, enquanto que o ganho de diamante no silício foi de $0,0004\text{ g}$ e, conforme a expressão 5.1, isto corresponde a $0,18\%$ de eficiência do processo de ataque à grafite pelo hidrogênio na formação indireta do filme de diamante. No crescimento realizado com temperatura de grafite em 700°C , a eficiência do processo foi de $0,43\%$. Sob a temperatura de 800°C esta eficiência decresce para $0,31\%$. E finalmente, a 900°C verifica-se uma eficiência de processo de $0,21\%$. Na Tabela 5.1 estão relacionadas as temperaturas com as respectivas eficiências encontradas.

TABELA 5.1 Tabela da eficiência do processo de ataque a grafite resultando na formação indireta do diamante com o uso da técnica HFCVD nas temperaturas da grafite em $600, 700, 800$ e 900°C .

<i>Temperatura ($^\circ\text{C}$)</i>	<i>EP (%)</i>
600	0,18
700	0,43
800	0,31
900	0,21

5.2 Variação de pressão

A seqüência de experiências em que se variou apenas a pressão interna no reator foi executada com uma temperatura da grafite constante em 600°C e fluxo de gás hidrogênio em 100 sccm.

Na Figura 5.3 as imagens (a), (b), (c) e (d) correspondem aos crescimentos de diamantes ocorridos sob pressões de 20, 30, 40 e 50 Torr, respectivamente.

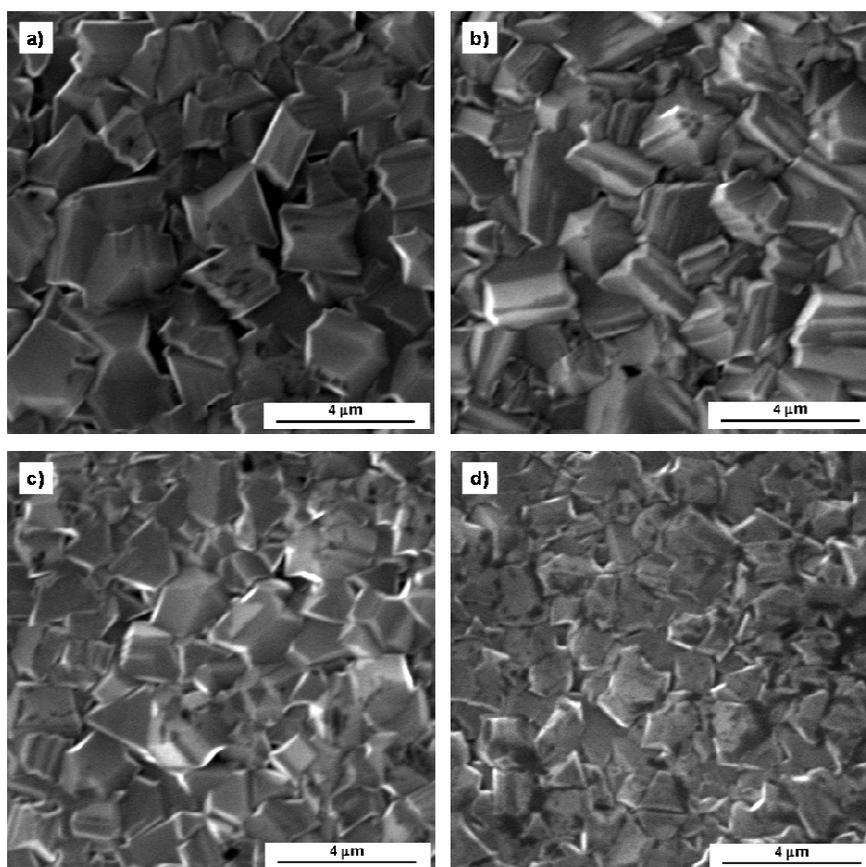


FIGURA 5.3 Imagens de MEV das superfícies dos filmes de diamante com aumento de 10000x. As imagens (a), (b), (c) e (d) correspondem aos crescimentos de diamantes realizados sob pressões de 20, 30, 40 e 50 Torr, respectivamente.

Entre as quatro imagens da Figura 5.3 não são verificadas diferenças morfológicas significativas. Apenas em 50 Torr a superfície do substrato não foi totalmente coberta apresentando poucas regiões com falhas, porém a imagem apresentada em 5.3 (d) é de

uma porção fechada deste filme. Nas imagens (a), (c) e (d) os grãos de diamantes estão com orientação (100), porém em (b) ocorre uma indefinição de qual seria a orientação mais evidente. Em 20 e 30 Torr são verificados os maiores grãos de diamante, aproximadamente 2 μm . Enquanto que em 40 e 50 Torr esta medida se reduz a metade. Os espectros Raman de cada um dos filmes crescidos sob diferentes pressões são apresentados na Figura 5.5.

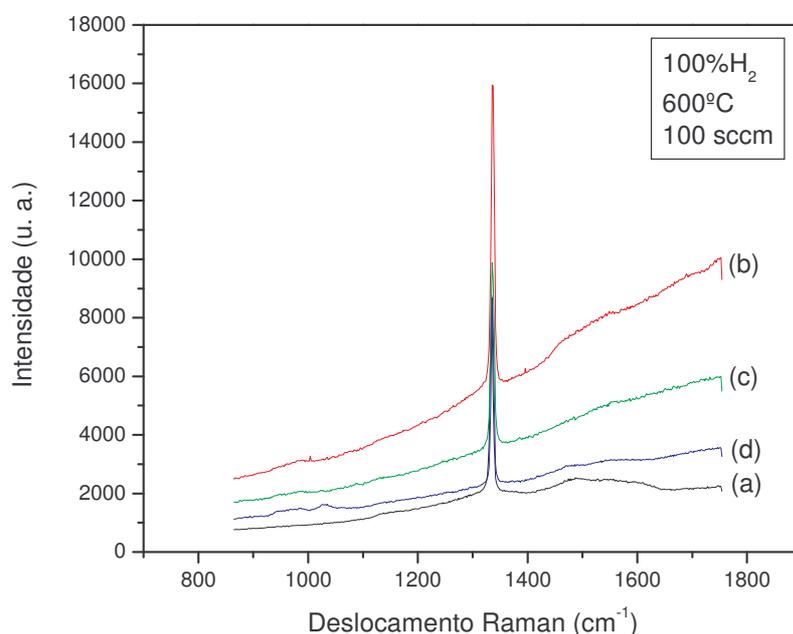


FIGURA 5.4 Espectros Raman dos filmes de diamante com variação de pressão. As curvas (a), (b), (c) e (d) correspondem aos crescimentos de diamantes realizados sob pressões de 20, 30, 40 e 50 Torr, respectivamente.

Na Figura 5.4 são mostrados em (a), (b), (c) e (d) os espectros Raman dos filmes de diamante crescidos a 20, 30, 40 e 50 Torr, respectivamente. Assim, como na Figura 5.2, todos os espectros mostram um intenso pico em 1333 cm^{-1} que é característico da rede cristalina do diamante. Apenas em (a) verifica-se a ocorrência de uma banda larga de baixa intensidade em torno de 1550 cm^{-1} , referente às ligações de carbono com hibridização de orbitais sp^2 . Um “background”, devido à luminescência proveniente do laser de argônio acoplado ao espectroscópio Raman, é notado nos filmes crescidos em

30, 40 e 50 Torr, sendo mais intensa em 30, média em 40 e menos intensa em 50 Torr. Os espectros Raman demonstram que os filmes possuem alta qualidade independente da pressão usada no crescimento.

As eficiências do aproveitamento do carbono obtido a partir do processo de ataque da grafite na formação do filme de diamante (*EP*) foram também calculadas com o uso da expressão 5.1 onde os resultados calculados são: Para uma pressão de 20 Torr obteve-se 0,18%. A uma pressão interna de 30 Torr de 0,26%. Em 40 Torr foi constatada 0,12%. E finalmente a 50 Torr encontrou-se a menor eficiência entre todos os crescimentos, sendo este de 0,03%.

As respectivas eficiências do processo de ataque à grafite pelo hidrogênio na formação do filme de diamante para as diferentes pressões estão apresentadas na tabela 5.2.

TABELA 5.2 Tabela da eficiência do processo de ataque à grafite resultando na formação indireta do diamante com o uso da técnica HFCVD em pressões internas de reator de 20, 30, 40 e 50 Torr.

<i>Pressão (Torr)</i>	<i>EP (%)</i>
20	0,18
30	0,26
40	0,12
50	0,03

A maior eficiência do processo foi verificada em 30 Torr sendo que a menor está em 50 Torr, ou seja, sob altas pressões o sistema não demonstrou uma boa eficiência para este processo de formação de diamante.

A melhor eficiência do processo de ataque à grafite pelo hidrogênio, resultando indiretamente na formação do diamante, em baixas pressões está de acordo com estudos realizados por Schwarz et al. (2002) onde tal eficiência pode ser também atribuída a

uma possível relação com a distância do livre caminho médio entre as moléculas presentes no meio de reação (SCHWARZ et al., 2002).

5.3 Variação de fluxo

A concentração de fluxo de gás hidrogênio sobre a região de ativação do reator de deposição química a vapor ativado por filamento quente também foi um dos parâmetros analisados no crescimento de diamante com o uso de grafite. A pressão interna no reator e a temperatura da grafite foram mantidas em 30 Torr e 600°C nesta série de crescimentos. Foram realizados crescimentos com os fluxos de 200, 300, 400 e 500 sccm. Na Figura 5.5 as imagens (a), (b), (c) e (d) correspondem aos crescimentos de diamantes ocorridos sob fluxos de 200, 300, 400 e 500 sccm, respectivamente.

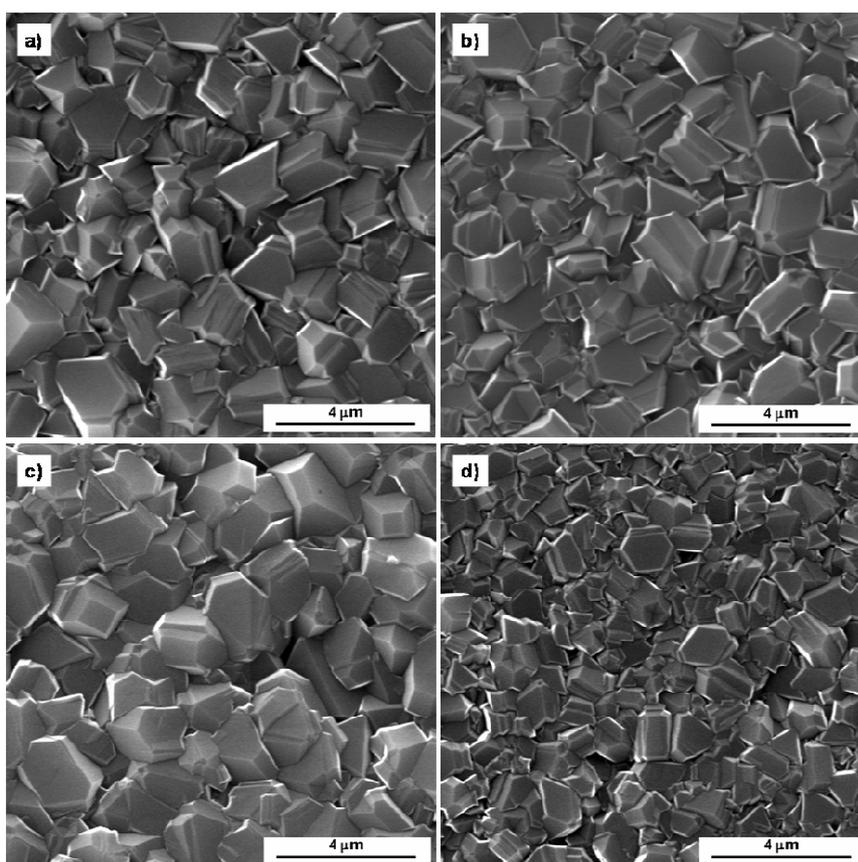


FIGURA 5.5 Imagens de MEV das superfícies dos filmes de diamante com aumento de 10000x. As imagens (a), (b), (c) e (d) correspondem aos crescimentos de diamantes ocorridos com fluxo constante de gás hidrogênio em 200, 300, 400 e 500 sccm, respectivamente.

Na Figura 5.5 são mostradas apenas as regiões fechadas dos quatro filmes crescidos em 200, 300, 400 e 500 sccm para uma melhor observação da morfologia do filme, pois em (a) e (b) a superfície do substrato foi totalmente coberta, enquanto que em (c) e (d) o filme não foi completamente preenchido com diamante formando aglomerados de diamantes nos filmes. Em (a), (b) e (c) é verificada uma similaridade morfológica incluindo o tamanho dos grãos de diamante, porém em (d) ocorre o decréscimo destes grãos.

Na Figura 5.6 são mostrados em (a), (b), (c), (d) e (e) os espectros Raman dos filmes de diamante crescidos a 100, 200, 300, 400 e 500 sccm, respectivamente. Assim como em 5.2 e 5.4, todos os espectros mostram um intenso pico em 1333 cm^{-1} que é característico da rede cristalina do diamante. A banda em torno de 1550 cm^{-1} é quase imperceptível em todos os espectros. Um relativo baixo grau de inclinação de “background”, devido à luminescência, é notado nos filmes crescidos em 200, 300, 400 e 500 Torr, sendo mais intenso em 100 sccm. Todos estes espectros demonstram que os filmes possuem diamantes de ótima qualidade devido à ausência da banda de carbono amorfo em, aproximadamente 1550 cm^{-1} .

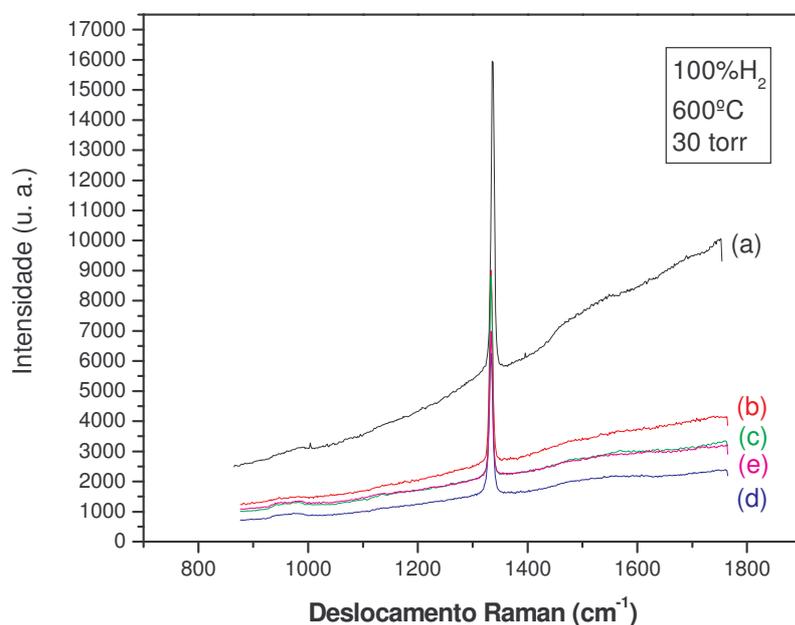


FIGURA 5.6 Espectros Raman dos filmes de diamante. As curvas (a), (b), (c), (d) e (e) correspondem aos crescimentos de diamantes ocorridos com fluxo constante de gás hidrogênio em 100, 200, 300, 400 e 500 sccm, respectivamente.

Para as quatro variações de fluxo de gás hidrogênio entre 200 e 500 sccm a diferença de eficiência do processo de ataque à grafite pelo hidrogênio resultando indiretamente na formação do diamante (*EP*) é pequena. No crescimento de diamante ocorrido com fluxo de 200 sccm obteve-se uma eficiência de 0,1%. A partir daí, a eficiência se manteve em torno de 0,07% nas demais concentrações. Vale lembrar que na tabela 5.2 a eficiência em 100 sccm era de 0,26%, demonstrando o decréscimo existente nestes valores de fluxos acima de 100 sccm. Na tabela 5.3 estão relacionadas às eficiências nos fluxos entre 200 e 500 sccm.

TABELA 5.3 Tabela da eficiência do processo de ataque à grafite resultando na formação indireta do diamante (*EP*) com o uso da técnica HFCVD sob fluxo de gás hidrogênio em 200, 300, 400 e 500 sccm.

<i>Fluxo (sccm)</i>	<i>EP (%)</i>
200	0,10
300	0,07
400	0,08
500	0,07

A variação de fluxo de hidrogênio neste tipo de reator demonstrou que acima de 100 sccm não são encontradas boas eficiências de processo de ataque à grafite pelo hidrogênio que resultam na formação indireta do diamante. Podendo isto, estar relacionado com o excessivo número de moléculas e ou átomos presentes no meio de reação, prejudicando assim alguns processos na formação final do filme de diamante, tais como: a erosão da grafite e ou a formação de metano e acetileno.

Para uma melhor análise da influência desses parâmetros são apresentados na Figura 5.7 os respectivos gráficos das eficiências do processo de ataque à grafite pelo hidrogênio que resulta na formação indireta do diamante (*EP*) em função da temperatura, da pressão e do fluxo.

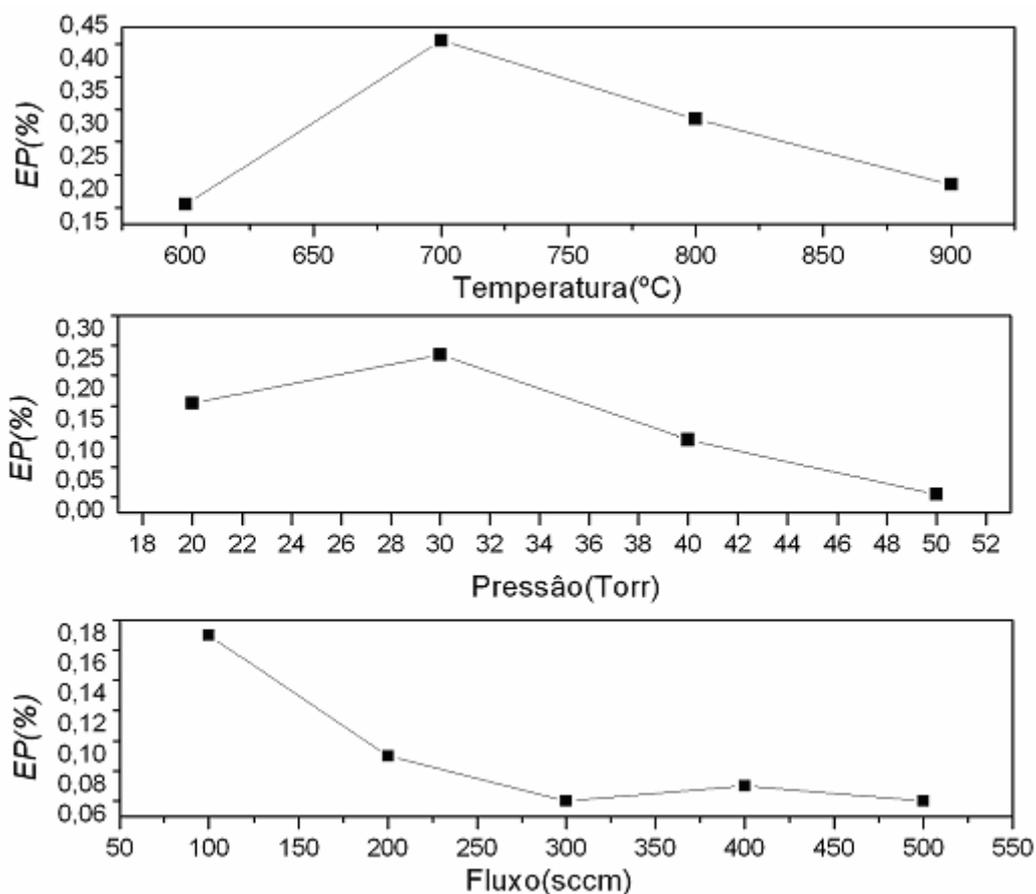


FIGURA 5.7 Gráficos das eficiências do processo de ataque à grafite pelo hidrogênio que resulta na formação indireta do diamante (*EP*) em função da temperatura, da pressão e do fluxo.

Relacionando estes três parâmetros é plausível abstrair destes gráficos que a uma temperatura de 700°C, sob uma pressão de 30 Torr e com um fluxo de 100 sccm é possível que se tenham os melhores resultados de eficiência do processo do carbono retirado da grafite presente na formação da rede cristalina do filme de diamante.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível verificar que o processo de ataque à grafite determina o fornecimento de moléculas de hidrocarbonetos necessárias para as reações que conduzem a formação do diamante sobre o substrato. A temperatura da grafite demonstrou uma forte influência no mecanismo de difusão de hidrogênio. Este processo de difusão aumenta a desordem na superfície da grafite conforme a temperatura do alvo aumenta. Isto pode ser visto através da evolução de comportamento das bandas D, G e G` presentes no espectro Raman das grafites usadas. Da mesma forma, a temperatura da grafite também influencia a taxa de nucleação como um fator limitante para a formação de metano na superfície de crescimento. As imagens de MEV mostraram altas taxas de nucleação, estimadas em torno de 10^9 (grãos)/ cm^2 , nos filmes crescidos à temperatura de 600 e 700°C, aos quais também se verificam menores tamanhos de grãos. Para grafites sob temperaturas de 600 e 700°C para tempos de crescimento de 15, 30 e 60 minutos verifica-se que o menor tamanho de grão refletiu na alta densidade de contorno de grão, responsável pela alta quantidade da fase sp^2 detectada pelo espectro Raman. Foi verificado ainda que os filmes crescidos a temperaturas de 800 e 900°C, mesmo sem a cobertura total do filme, apresentam uma boa qualidade de diamante.

Uma boa qualidade de diamante foi encontrada em todos os filmes crescidos na variação dos parâmetros de crescimento, tais como: temperatura, pressão e fluxo. Porém diferenças morfológicas foram observadas, tais como: orientação de plano de superfície e tamanho grão. Contudo, a diferença encontrada mais significativa está relacionada com a completa cobertura da superfície do substrato que em alguns casos não aconteceu.

Uma análise dos gráficos da eficiência do processo de ataque à grafite pelo hidrogênio, apresentados no capítulo 5 permite inferir que os melhores parâmetros de crescimento do filme de diamante com o uso exclusivo da grafite como fonte de carbono são:

1. Pressão interna do reator em 30 Torr;
2. Fluxo de gás hidrogênio em 100 sccm;
3. Distância entre filamento e substrato de 3 mm;
4. Três filamentos de tungstênio com 123 μm de diâmetro;
5. Temperatura dos filamentos em 2100° C, cada.
6. Temperatura na grafite de 700°C.

Os filmes crescidos com temperaturas da grafite de 600, 700 e 800°C nas pressões internas de 20 Torr com fluxos de 100 sccm apresentaram cobertura de superfície fechada, com tamanhos de grãos entre 1 a 3 μm e alta eficiência do processo de ataque à grafite que resulta indiretamente na formação do diamante (*EP*), porém com pureza de diamante menor que o filme crescido a temperatura de 900°C. Nas experiências realizadas com fluxos de hidrogênio de 200, 300, 400 e 500 sccm, pressões de 30 Torr e temperatura de 600°C a taxa de eficiência do processo de ataque à grafite que resulta indiretamente na formação do diamante (*EP*) é reduzida em relação aos valores encontrados nos filmes crescidos com pressão de 30 Torr e fluxo de hidrogênio de 100 sccm. Filmes crescidos a 900°C apresentam uma eficiência (*EP*) média, pois da mesma forma que surgem poucos núcleos sobre o substrato, a grafite apresenta uma superfície que sofreu menos erosão pelo ataque do hidrogênio.

Portanto, o crescimento de filmes de diamante com o uso apenas da grafite como fonte de carbono demonstrou bons resultados que podem ser aplicados em dispositivos que usam filmes de diamante como camada de revestimento, pois é um processo de baixo custo de produção e altas taxas de nucleação.

Trabalhos futuros envolvendo o crescimento de diamantes com dimensões nanométricas usando a grafite são sugeridos, assim como outros materiais que podem ser: nanotubos de carbono; fulerenos; DLC's e etc.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATSUMI, H. Mechanism of hydrogen trapping and transport in carbon materials. **Physica Scripta**, v. 103, p. 77-80, 2003.

ATSUMI, H.; TOKURA, S.; MIYAKE, M. Absorption and desorption of deuterium on graphite at elevated temperatures. **Journal of Nuclear Materials**, v. 155-157, p. 241-245, 1988.

BALOOCH, M.; OLANDER, D. R. Reactions of modulated molecular beams with pyrolytic graphite. III. hydrogen. **The Journal of Chemical Physics**, v. 63, n. 11, p. 4772-4786, Dec.1975.

BELTON, D. N.; HARRIS, S. J.; SCHMIEG, S. J.; WEINER, A. M.; PERRY, T. A. In situ characterization of diamond nucleation and growth. **Appl. Phys. Lett.**, v. 54, p. 416-417, 1989.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia dos materiais uma introdução**, Rio de Janeiro, RJ: LTC Livros Técnicos e Científicos, 2002, p. 63-77.

CAUSEY, R. A. Hydrogen isotope retention and recycling in fusion reactor plasma-facing components. **Journal of Nuclear Materials**, v. 300, p. 91-117, Oct. 2002.

CAUSEY, R. A. The interaction of tritium with graphite and its impact on tokamak operations. **Journal of Nuclear Materials**, v.162-164, p. 151-161, 1989.

CAUSEY, R. A.; ELLEMAN, T. S.; VERGHESE, K. Hydrogen diffusion and solubility in pyrolytic carbon. **Carbon**, v. 17, p. 323-328, 1979.

CHOW, L.; WANG, H.; KLECKLEY, S.; SCHULTE, A. Diamond nucleation on graphite substrate using a pure hydrogen feed. **Solid State Communication**, v. 93, n. 12, p. 999-1002, Nov. 1995.

CLAUSS, F. J. **Solid lubricants and self-lubricating solids**. Sunnyvale, California: Academic Press, 1972, p. 42-73.

DAVIS, R. F. **Diamond films and coatings: development, properties and applications**. North Carolina: Noyes Publications, 1993, p. 68-146.

DUBRAY, J. J.; PANTANO, C. G.; YARBROUGH, W. A. Graphite as a substrate for diamond growth. **Journal of Applied Physics**, v. 72, n. 7, p. 3136-3145, Oct.1992.

FERREIRA, N. G.; ABRAMOF, E.; LEITE, N. F.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Analysis of residual stress in diamond films by x-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 4, p. 2466-2472, Feb. 2002.

GONSER, B. W. **Modern materials: advances in development and applications**. Columbus, Ohio: Academic Press, 1964, p. 1-95.

- GOULD, R. K. Kinetics of CH₄ formation from the reaction of H with graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 63, n. 5, p. 1825-1836, Sep.1975.
- HARRIS, S. J. Mechanism for diamond growth from methyl radicals. **Applied Physical Letters**, v. 56, n. 23, p. 2298-2300, June 1990.
- HARRIS, S. J.; MARTIN, L. R. Methyl versus acetylene as diamond growth species. **Journal Materials Research**, v. 5, n. 11, p. 2313-2319, Nov.1990.
- HSU, W. L. Chemical erosion of graphite by hydrogen impact: A summary of the database relevant to a diamond film growth. **Journal Vacuum Science Technology**, v. 6, n.3, p. 1803-1811, May/June 1988.
- KANAI, C; WATANABE, K.; TAKAKUWA, Y. Ab initio calculations on etching of graphite and diamond surfaces by atomic hydrogen. **Physical Review B**, v. 63, n. 235311, p. 1-6, May 2001.
- MALKA, V.; ROHRIG, H. D.; HECKER, R. Investigations on sorption and diffusion of tritium in HTGR- graphite. **Journal of applied radiation and isotopes**, v. 31, n. 8, p. 469-469, 1980.
- REGEL, L. L.; WILCOX, W. R. Deposition of diamond on graphite and carbon felt from graphite heated in hydrogen at low pressure. **Journal of Materials Science Letters**, v. 19, p. 455-457, July 2000.
- ROBINS, L. H.; FARABAUGH, E. N.; FELDMAN, A. Line shape analysis of the raman spectrum of diamond films grow by hot filament and microwave plasma chemical vapor deposition. **Journal of Materials Research**, v. 5, n. 11, p. 2456, June1996.
- ROHRIG, H. D.; FISHER, P. G.; HECKER, R., Tritium balance in high temperature gas cooled reactors. **Journal American Ceramic Society**, v. 59, p. 323, 1979.
- SCHWARZ, S.; ROSIWAL, S. M.; FRANK, M.; BREIDT, D.; SINGER, R. F. Dependence of growth rate, quality, and morphology of diamond coatings on the pressure during the CVD-process in an industrial hot-filament plant. **Diamond and related Materials**, v. 11, p. 589-595, Nov. 2002.
- SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers**. California: Pearson Prentice Hall, 2005, p.157-185.
- SHIN, S. D.; HWANG, N. M.; KIM, D. Y, High rate of diamond deposition through graphite etching in a hot filament CVD reactor. **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 1337-1343, Nov. 2002.
- SPEAR, K. E. **Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology**. New Jersey: John Wiley & Sons, 1994, p. 243-304.
- TUINSTRAN, F.; KOENIG, J. L. Raman spectrum of graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126-1130, Aug. 1970.
- WAGNER, J.; RAMSTEINER, M.; WILD, C.; KOIDL, P. Resonant raman scattering of amorphous and polycrystalline diamond films. **Physical Review B**, v. 40, n. 3, p. 1817-1824, July 1989.

WAN, Y. Z.; ZHANG, D. W.; LIU, Z. J.; WANG, J. T. Effects of temperature and pressure on CVD diamond growth from the C-H-O system. **Applied Physics A**, v. 67, p. 225-231, Nov. 1998.

WAQAR, Z.; DENISOV, E.A.; KOMPANIETS, N. T.; MAKARENKO, I. V.; TITKOV, A. N. Modification of graphite surface in the course of atomic hydrogen sorption STM and AFM Study. **Physica Scripta**, v.94, p. 132-136, Feb. 2001.

WILCOXX, W. R. **Preparation and Properties of Solid State Materials**. Potsdam, New York: Marcel Dekker, Inc, 1979. p.1-46.

WILD, C.; KOILD, P.; SEBERT, W. M.; KOHL, R.; WALKER, H. Chemical vapor deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films . **Diamond and Related Materials**, v. 2, n. 2-4, p. 158-168, mar. 1993.

WOO, H. K.; LEE, S. T.; LEE, C. S.; BELLO, I.; LAM, Y. W. Diamond films grown by hot filament chemical vapor deposition from a solid carbon source. **Journal Vacuum Science Technology**, v.15, p. 2988-2992, Nov./Dec.1997.

YANG, Q.; CHEN, W.; XIAO, C.; SAMMYNAIKEN, R.; HIROSE, A. Synthesis of diamond films and nanotips through graphite etching. **Carbon**, v. 43, p. 748-754, Dec. 2005.

APÊNDICE

LISTA DE PUBLICAÇÕES

ARTIGOS

Silva, W. M.; Travelho, J.; Ferreira, N. G.; Baldan, M. R.; Almeida, E. C.; Azevedo, A. F.- Dependence of diamond nucleation and growth through graphite etching at different temperature. Submetido a Diamond and Related Materials, 2006.

TRABALHOS EM EVENTOS

Silva, W. M.; Travelho, J.; Ferreira, N. G.; Baldan, M. R.; Almeida, E. C.; Azevedo, A. F. SBPMAT 5th Brazilian MRS Meeting 2006 - Synthesis of diamond films through graphite etching in a hot filament CVD reactor. Local: Resort Costão do Santinho; Cidade: Florianópolis.

Silva, W. M.; Travelho, J.; Ferreira, N. G.; Baldan, M. R.; Almeida, E. C.; Azevedo, A. F. CBRAVIC 2006 - Crescimento de filmes de diamante utilizando grafite como fonte de carbono. Local: Universidade São Francisco; Cidade: Itatiba, SP.