

INPE-5461-PRE/1769

ESTUDOS EM CRESCIMENTO DE DIAMANTE

Vladimir Jesus Trava Aioldi

INPE
São José dos Campos
1992

**SECRETARIA DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

INPE-5461-PRE/1769

ESTUDOS EM CRESCIMENTO DE DIAMANTE

Vladimir Jesus Trava Airoidi

Publicado na Revista Brasileira de Vácuo, Vol.10 nº2, 1991
e na Application Physical Letter, 60(13), March 1992

INPE
São José dos Campos
Agosto de 1992

CDU: 539.2

PALAVRAS-CHAVE: Diamante; Filmes Finos; Cristal.

RESUMO

No presente relatório, é apresentado um trabalho de cooperação entre o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), a Universidade de Campinas (UNICAMP) e a Coordenadoria de Projetos Especiais (COPESP, onde são realizados estudos de crescimento de filmes finos de diamante utilizando a técnica "Chemical Vapor Deposition" - CVD, assistida por filamento quente. Utilizaram-se diferentes tipos de substratos e diferentes composições dos gases precursores. Da-se ênfase aos estudos com mistura de CF_4 em CH_4/H_2 . Em substratos de $\text{Si}(100)$ foi possível observar que os mecanismos de crescimento são melhorados a medida que a concentração de CF_4 aumenta. Concentrações de 0,3 a 0,7% foram estudadas. Nestas condições não foi observada a presença de grafite nos filmes produzidos. Deposições em substratos de metais duros do tipo ferramenta foram também estudadas. A caracterização desses filmes foi feita por microscopia eletrônica de varredura-SEM, por espalhamento Raman-RS e por microscopia de força atômica-AFM. A maior pureza do filme em experimentos com átomos de fluor que induzem um mecanismo diferente ficou bem evidenciada nos espectros Raman, e também possibilitou ver com clareza, pela primeira vez, através da técnica AFM, parâmetros da estrutura cristalina do diamante ainda não mostrados na literatura, muito embora, já tenham sido objeto de muita especulação. A obtenção de um filme de diamante de alta pureza facilitou bastante a caracterização via AFM.

ABSTRACT

In this report, an INPE, UNICAMP and COPESP Cooperation in diamond growth studies using hot filament-CVD technique is presented. Different kind of substrates and composition of precursor gases is used. It is emphasized some mixtures of gases like $\text{CH}_4/\text{CF}_4/\text{H}_2$. In Si(100) the growth mechanism was improved when CF_4 concentration between 0,3 and 0,7% was used. Also, some kinds of tool metals were studied. Scanning Electronic Microscopy - SEM, Raman Scattering - RS and Atomic force Microscopy - AFM characterization of films was carried out. The diamond film from $\text{CF}_4/\text{CH}_4/\text{H}_2$ mixture showed better purity, and at the first time, the AFM technique was used with success. Some structure parameters were measured so. The high purity diamond film, certainly facilitated very much the AFM characterization.

SUMÁRIO

	Pág.
LISTA DE FIGURAS	ix
1 <u>INTRODUÇÃO</u>	1
2 <u>EXPERIMENTO</u>	3
2.1 - Considerações sobre substratos	5
2.2 - Considerações sobre misturas gasosas e mecanismos de crescimento	6
3 <u>CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA</u>	8
4 <u>CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN-RS</u>	14
5 <u>MICROSCOPIA POR FORÇA ATÔMICA</u>	18
6 <u>CRESCIMENTO DE FILMES FINOS DE DIAMANTE EM SUBSTRATOS UTILIZADOS EM FERRAMENTAS DE CORTE</u>	19
7 <u>CONCLUSÕES</u>	22
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
1 - Diagrama do experimento CVD assistido por Filamento quente	5
2 - Morfologia ao longo do filme de diamante em substrato de silício com alumina, a) borda do filme, b) região intermediária e c) região central	9
3 - Morfologia do filme de diamante na região central do substrato de silício preparado com pasta de diamante	10
4 - Morfologia ao longo do filme de diamante em substrato de silício preparado com alumina, a) na borda do substrato, b) na região intermediária, c) na região central, e d) detalhe na região central	11
5 - Morfologia do filme de diamante em toda sua extensão, a) na borda do substrato logo abaixo da borda do filamento, b) na região central, c) na borda do substrato ligeiramente ao lado superior do filamento, d) na borda e ligeiramente ao lado inferior do filamento, e) detalhe no centro do substrato	13
6 - Espectro do espalhamento Raman no Filme de diamante mostrado na Figura 2: a) tirado da borda do substrato; e b) tirado da região central	15
7 - Espectro do espalhamento Raman no filme de diamante mostrado na Figura 5: a) tirado da borda do substrato; b) tirado da região intermediária; e c) tirado da região central do substrato	17
8 - Morfologia da superfície do filme de diamante mostrado na Figura 5b, tirado por AFM	18
9 - Identificação dos parâmetros de rede e distâncias interatômicas dos cristais de diamante	19
10 - Morfologia do filme de diamante em substrato de carbeto de tungstênio com 6% de cobalto: a) superfície coberta com o filme; e b) região onde os cristais foram removidos	20
11 - Morfologia do filme de diamante em substrato de Nikel: a) região central, que mostra uniformidade dos cristais; e b) região onde os cristais foram removidos	20
12 - Morfologia do filme em um substrato de ferramenta de corte	21

1 INTRODUÇÃO

Tendo sido uma das áreas de maior atração científica e tecnológica da década passada, o crescimento artificial de diamante entrou nesta década exigindo ainda mais esforços científicos e tecnológicos, a fim de trazer à luz do conhecimento um entendimento melhor dos mecanismos físicos e químicos envolvidos no processo, bem como uma ampliação das áreas de aplicação.

Historicamente, a forma alotrópica do carbono, que tem a ligação química covalente simples mais forte da natureza, que é a do diamante, foi descoberta no século XVIII. Entretanto, devido ao fato de ser um produto instável nas condições ambientais possíveis de alcançar, apenas em 1954/1/ foi possível sintetizar o diamante a partir do grafite, submetendo-o à pressão acima de 60.000 atmosferas e a temperatura acima de 3000K. Por ironia, justamente neste ano, publicou-se o primeiro indício de obtenção de diamante a partir da forma gasosa de alguns componentes, isto é, via CVD, com pressão inferior a uma atmosfera e temperatura inferior a 1200K/2/.

Por outro lado, devido à completa falta de compreensão dos mecanismos envolvidos e à pequena taxa de crescimento de diamante via CVD, as técnicas de alta pressão e alta temperatura (HP-HT) prosperaram com muito mais eficácia; são atualmente responsáveis por "praticamente" todo o diamante artificial utilizado industrialmente. As técnicas HP-HT mais conhecidas são: a) conversão direta do grafite para diamante utilizando ondas de choque; b) conversão direta utilizando prensas em fornos especiais; e c) conversão direta utilizando prensas em fornos especiais, adicionando metais solventes como catalizadores.

De forma mensurável, conseguiu-se pela primeira vez o diamante em baixa pressão e temperatura, utilizando pirólise de gases contendo carbono, obtendo-se diamante em "pó" a uma taxa de crescimento de cerca de 0,001 micrometros por hora, e mesmo assim bastante impuro. Outro método muito pesquisado foi o CVD, com supersaturação de carbono/3/. Entretanto, somente no final da década de 70, através de intensa atividade da escola russa, é que se descobriu o átomo de hidrogênio como meio ativador/4/. A partir deste ponto, vários grupos de pesquisas se proliferaram em todo o mundo, particularmente no Japão/5,6/ a partir da década de 80. Vários métodos CVD foram estudados, os quais são basicamente os seguintes: a) plasma-CVD por microondas (MWCVD)/7/, b) CVD assistido por filamento quente (HFCVD)/5,6/; c) CVD assistido por chamas de acetileno e hidrogênio (ATCVD)/8/; d) CVD por arc-jet-plasma (AJCVD)/9/; e) CVD por decomposição térmica via irradiação (TDCVD)/10/; f) CVD via descargas em gases (GDCD)/11/; g) CVD via reação por transporte químico (CTRCVD)/4/; e h) CVD por ativação de radiação

laser(LACVD)/12/. Embora todos estes métodos tenham sido usados com sucesso, na obtenção de filmes finos de diamante, uns mais, outros menos puros, e com várias concentrações, principalmente de CH_4/H_2 e $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ a várias temperaturas de substrato e do meio ativador, nenhum destes, em seu atual estado da arte, é perfeitamente completo a ponto de esclarecer de forma satisfatória o mecanismo envolvido para crescer diamante nesta fase metaestável do carbono. Alguns trabalhos têm sido bastante esclarecedores no sentido de magnificar parâmetros, tais como melhores concentrações de CH_4 em H_2 , melhor temperatura de ativação da mistura e melhor pressão ambiente de crescimento/2-5,13/. Mais recentemente, tem sido noticiado que: a) a adição de pequenas concentrações de oxigênio na mistura CH_4/H_2 dava maior coalescência à monocristalinidade/14/; b) quando átomos altamente eletronegativos são introduzidos na mistura, ou mesmo substituindo o CH_4 , é encontrada maior pureza nos filmes de diamante/15-17/.

Vários modelos teóricos têm sido simultaneamente desenvolvidos/18-25/ para tentar esclarecer melhor os possíveis mecanismos envolvidos no crescimento desses filmes finos de diamante. Entretanto, é bastante evidente a necessidade de buscar socorro em sofisticados experimentos que possam tornar mensuráveis determinados parâmetros para realimentar esses modelos. Além disso, outras técnicas CVDs para outros tipos de aplicações poderão ser beneficiadas com o avanço obtido em estudos de crescimento de diamante. Para ter uma melhor noção das dificuldades científicas envolvidas, recomenda-se a leitura da Referência. 17. Atualmente o diamante é visto como um dos materiais de maior interesse econômico, devido à sua vasta aplicação resultante de suas propriedades únicas na natureza, que podem ser resumidas como: o material mais duro; coeficiente de atrito muito baixo (equivalente ao do teflon); condutividade térmica muito alta (cinco vezes superior à do cobre); transparente a radiação na região espectral desde o UV até o IV; alto índice de refração (2,47); material hospedeiro para vários tipos de dopagens; resistente à radiações cósmica, nuclear e ultra-violeta; além de ser equimicamente inerte para temperaturas inferiores a 800°C .

Suas aplicações atingem as áreas espaciais, como proteção de células solares e superfícies sujeitas a bombardeamento de "partículas" cósmicas, heat-sinks, dispositivos eletrônicos mais resistentes, etc; a área de microeletrônica, com a possível obtenção de dispositivos mais rápidos e mais eficientes termicamente; a área de óptica, com a obtenção de componentes para lasers de alta potência; em proteção de janelas ópticas de detectores acoplados em mísseis, etc. A aplicação na indústria mecânica é ainda mais atraente, devido às possibilidades de uso como ferramentas de corte, como camada anti-atrito em motores automotíveis e

aeronáuticos, proteção de superfícies para ambientes agressivos, etc.

Além dessa gama de aplicações, o interesse científico é muito grande, não somente pelo estudo do crescimento de diamante, mas também pelo grande número de outras áreas que estão sendo envolvidas, desde a procura por uma teoria consistente com o que se obtém experimentalmente, até novas técnicas de caracterização/26,27/ e de diagnósticos ópticos "in situ"/28/29/, que muito contribuirão para o esclarecimento de outros fenômenos em CVD de intensa investigação na área de química.

A seção 2 deste relatório explica o porque do uso de uma das técnicas CVD para o início dos trabalhos no INPE em cooperação com a UNICAMP e com a COPESP, que é o método de crescimento de diamante assistido por filamento quente (HFCVD). Na seção 3, são apresentados os resultados alcançados com base na caracterização por microscopia eletrônica de varredura (SEM). A seção 4, explica a caracterização do filme de diamante feita por espectroscopia Raman (RS). Na seção 5, apresenta-se pela primeira vez a caracterização do filme por meio de espectroscopia de força atômica (AFM). Na seção 6 alguns resultados preliminares de estudos de crescimento de diamante em substratos para ferramenta de corte são mostrados como bastante promissores. Finalmente na seção 7 discutem-se e comparam-se os resultados alcançados com as técnicas de caracterização e apresenta-se a conclusão a que se chegou, acompanhada de novas sugestões para investigações futuras.

2 EXPERIMENTO

São muitos os métodos de crescimento de filmes finos de diamante, como visto na seção anterior. Entretanto, para os trabalhos em andamento no INPE, optou-se pelo método assistido por filamento quente, por se tratar de um método que apresenta maiores recursos de modelagem dos possíveis mecanismos envolvidos/24,25-30-32/, e por ser um método que possibilita uma montagem experimental de baixo custo. Por outro lado, o método assistido por filamento quente tem apresentado bons resultados do ponto de vista científico, permitindo até mesmo a caracterização "in situ" /26,29,33,34/. Além disso, este método é bastante indicado para aplicações tecnológicas.

Embora já existam bastantes métodos de crescimento, os mecanismos envolvidos são ainda assunto aberto. Alguns modelos têm sido propostos, os quais escolhem o C₂H₂ ou o CH₃ como as moléculas precursoras do crescimento do filme de diamante. Seja qual for o método usado, acredita-se que um esclarecimento científico que justifique a obtenção de uma fase metaestável desta forma alotrópica do carbono

ainda está por ser alcançada. Particularmente para o método assistido por filamento quente, a modelagem leva a resultados interessantes/25/, onde a concentração dos possíveis precursores são constantes a partir de 3-5mm de distância entre o filamento e o substrato, e começa a variar para distâncias acima de 10mm. Experimentalmente sabe-se que as temperaturas do filamento e do substrato devem ser de 2000 a 2300°C e de 750 a 900°C, respectivamente/29/. Sabe-se ainda que, se o fluxo da mistura gasosa se mantiver constante, as condições ideais para crescimento de um filme fino poderão ser obtidas sem aquecimento ou refrigeração auxiliar. Outros dados da literatura contribuíram para definição das concentrações dos componentes gasosos e do tempo de exposição do fluxo gasoso sobre o substrato/13/. Uma análise morfológica do filme crescido sob várias condições mostra que, para concentrações de 0,1-0,4% de CH₄ em H₂ a orientação de crescimento é (111); para concentrações entre 0,5% e 1,0%, a orientação é (100); e para concentrações acima de 1,6% a orientação é completamente sem estrutura definida, o que aumenta significativamente a concentração de grafite. Verificou-se também que existe um crescimento cíclico, isto é, as partículas de diamante crescem até determinado tamanho e reiniciam o crescimento de novas partículas, e assim por diante.

Considerando esta base de dados, bem como a experiência já adquirida pelo autor em crescimento de filmes finos de diamante, com o emprego de técnicas de diagnóstico ópticos não-lineares/36/, estabeleceu-se um programa de pesquisa e desenvolvimento a fim de: a) investigar mecanismos de crescimento que leve a melhores qualidades de filmes, em diferentes tipos de substratos, b) investigar, do ponto de vista tecnológico, técnicas que possibilitam aplicações em curto prazo. Dentro deste contexto de investigação, montou-se um experimento CVD - assistido por filamento quente, conforme mostra o diagrama da Figura 1.

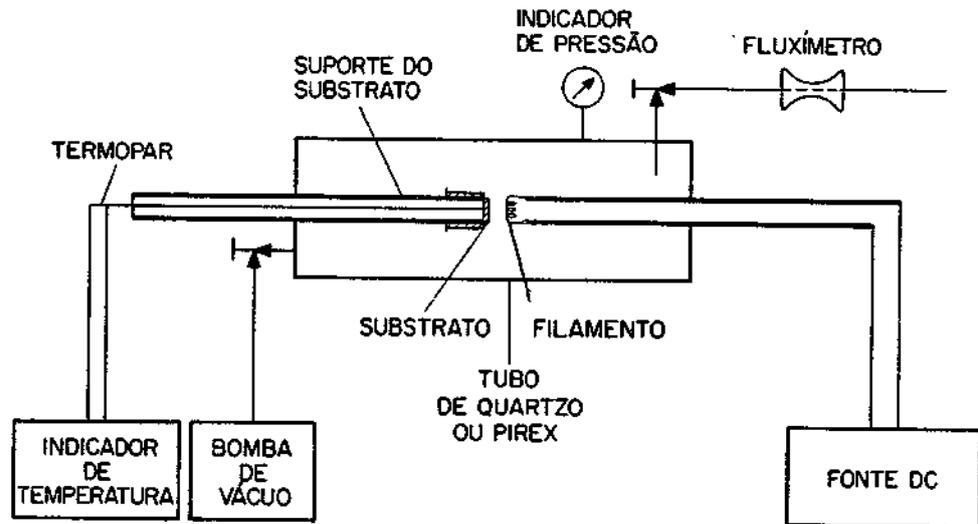


Fig. 1 - Diagrama do experimento CVD assistido por filamento quente

2.1 - CONSIDERAÇÕES SOBRE SUBSTRATOS

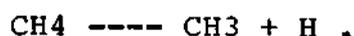
Os substratos mais comumente utilizados em crescimentos para estudos das propriedades dos filmes são os de silício. Sabe-se que, quanto mais polida for a superfície do substrato, mais demorado será o início do crescimento; deve-se, portanto, riscá-la com grãos de alumina ou pasta de diamante de dimensões de cerca de 1 micrometro. Efetuaram-se diferentes experimentos com crescimento de diamante em superfície de silício "riscada" com alumina e com pasta de diamante (1 micrometro), e não foi observada nenhuma diferença de morfologia ou taxa de crescimento dos filmes. O substrato de silício, após riscado, foi limpo em ultra-som com tetracloreto de carbono, acetona e água destilada. As medidas de espessura dos filmes foram feitas com micrômetros com precisão de 0,5 micrometro. Os filmes eram retirados dos respectivos substratos, aquecidos e, em seguida, esfriado rapidamente. A taxa de crescimento observada para os substratos de silício e para alguns metálicos, como titânio puro e Ti6Al4V, foi de 5 a 7 micrometros por hora. A mistura gasosa usada foi 0,7%CH₄ e 99,3%H₂; o fluxo da mistura foi mantido em cerca de 80 sccm; as temperaturas do substrato e do filamento foram mantidos em cerca de 820°C, respectivamente. Durante o aquecimento, notou-se que o filamento alterava ligeiramente de forma, o que resultou na não uniformidade de espessura do filme no substrato, enquanto a qualidade da superfície do filme observado opticamente era praticamente a mesma. Efetuou-se também crescimento de filme em substrato de aço-inox com acabamento de ferramenta, notando-se que a taxa de crescimento foi um pouco menor que a observada para o substrato de silício, mas de qualidade

semelhante. Com esta avaliação preliminar, ficou evidente que a maneira usada para "riscar" o substrato não é muito importante quanto à taxa de crescimento, mas é muito importante quanto à aderência do filme ao substrato.

2.2 - CONSIDERAÇÕES SOBRE MISTURAS GASOSAS E MECANISMOS DE CRESCIMENTO

A mistura convencionalmente usada é a CH₄/H₂, com composição ligeiramente alterada, dependendo do método empregado e da estrutura do grão de diamante que se deseja obter.

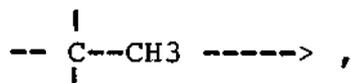
Teoricamente, quando uma mistura de CH₄/H₂ passa por um filamento quente a cerca de 2300°C, as reações mais intensas são:



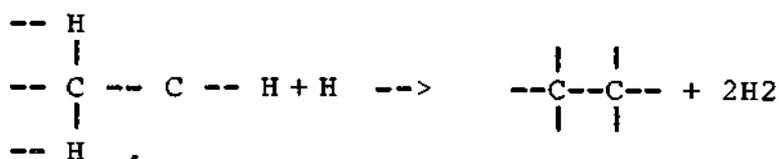
Estes produtos alcançam a superfície do substrato, e as ligações podem ser eliminadas com a reação:



onde o átomo de C* pode aceitar uma ligação química do tipo:

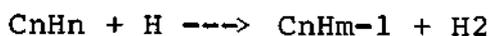


que passa para



onde os átomos de hidrogênio atacam novamente a superfície, liberando a ligação do átomo de carbono, que, por sua vez, se compõe novamente com um novo radical metil(CH₃), e assim por diante.

É desejável que a reação



seja rápida para que, no mínimo, um equilíbrio parcial próximo da superfície, seja suficiente para levar a um crescimento estável energeticamente.

Outras teorias têm sido propostas, com a adição de O_2 à mistura de CH_4/H_2 , que cria radicais hidroxilas que tomam o lugar dos radicais metil; com a presença do hidrogênio atômico, o radical hidroxila desprende-se do carbono para formar H_2O . Outra proposição foi a completa substituição do CH_4 por carbonetos aloenados do tipo CF_4 , CCl_4 , etc. Considerando que as ligações C--F, C--Cl são mais fracas que as ligações F--F, Cl--Cl, etc., a presença de átomos de flúor ou cloro conduzem à formação de ligações C--C, de onde naturalmente surge o diamante estável.

Em continuidade ao presente trabalho, usando essa mesma base de pensamento, propõe-se um modelo diferente, onde uma pequena quantidade de CF_4 é adicionada à mistura de CH_4/H_2 ; e como as ligações químicas C--F e C--H são cerca de 20% mais fracas que a ligação F-H, espera-se que, com a formação de átomos de flúor a partir do CF_4 , ao passar pelo filamento quente, haja a respectiva formação de HF após reação com átomo de hidrogênio do radical metil na superfície. A ligação H--F é também mais forte que a ligação H--H; há, portanto, possibilidade de o processo ser acelerado, o que torna o filme mais puro, com taxa de crescimento ligeiramente mais elevada.

Um experimento foi inicialmente efetuado, introduzindo 0,3% de CF_4 em 0,7% de CH_4 e 99,0% de H_2 ; a seguir, aumentou-se a concentração de CF_4 até cerca de 0,7%, mantendo-se a concentração de CH_4 . Notou-se, opticamente, que os filmes crescidos com a presença de CF_4 continham grãos mais bem formados, de tamanho mais uniforme. Entretanto, para um estudo completo com avaliações da qualidade desses filmes, efetuaram-se caracterizações de superfície via SEM, RS e AFM. Os parâmetros de crescimento, tais como temperaturas de substrato e do filamento, fluxo da mistura e pressão no reator, foram mantidos aproximadamente constantes.

3 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A observação do filme de diamante utilizando microscopia eletrônica de varredura tem o objetivo de fazer um mapeamento da superfície, de forma bastante nítida, para que se possa fazer uma avaliação morfológica da superfície como função da distância do filamento para cada região do substrato, bem como verificar as diferentes superfícies do filme com e sem CF₄ no fluxo de CH₄/H₂.

Inicialmente, a Figura 2 mostra as variações morfológicas obtidas da superfície do filme de diamante crescido em substrato de silício, polido com alumina de 1 micrometro. A mistura utilizada foi 0,7% de CH₄ em 99,3% de H₂, em fluxo durante cerca de duas horas.



Fig. 2 - Morfologia ao longo do filme de diamante em substrato de silício preparado com: a) borda do filme; b) região intermediária e c) região central.

Nota-se, na borda do substrato, uma estrutura do tipo "diamond-like", o que significa que nessa região as condições de crescimento não foram boas, isto é, provavelmente a temperatura nas bordas é mais baixa, e a concentração dos gases precursores é diferente ao longo do substrato. Em direção ao centro do substrato, o filme perde as características de "diamond-like" e passa a ter uma morfologia de pequenos cristais. Na Figura 3 mostra-se a superfície do filme crescido também em substrato de silício, mas preparado com pasta de diamante de 1 micrometro. Morfologicamente, nota-se que não há diferença em relação ao substrato polido com alumina. Efetuou-se outro experimento nas mesmas condições das anteriores, apenas o fluxo de gás foi alterado para 120 sccm, e o substrato foi preparado com alumina. Nota-se que a superfície é mais limpa, mas com as mesmas características de densidade de grãos, conforme pode ser observado na Figura 4.

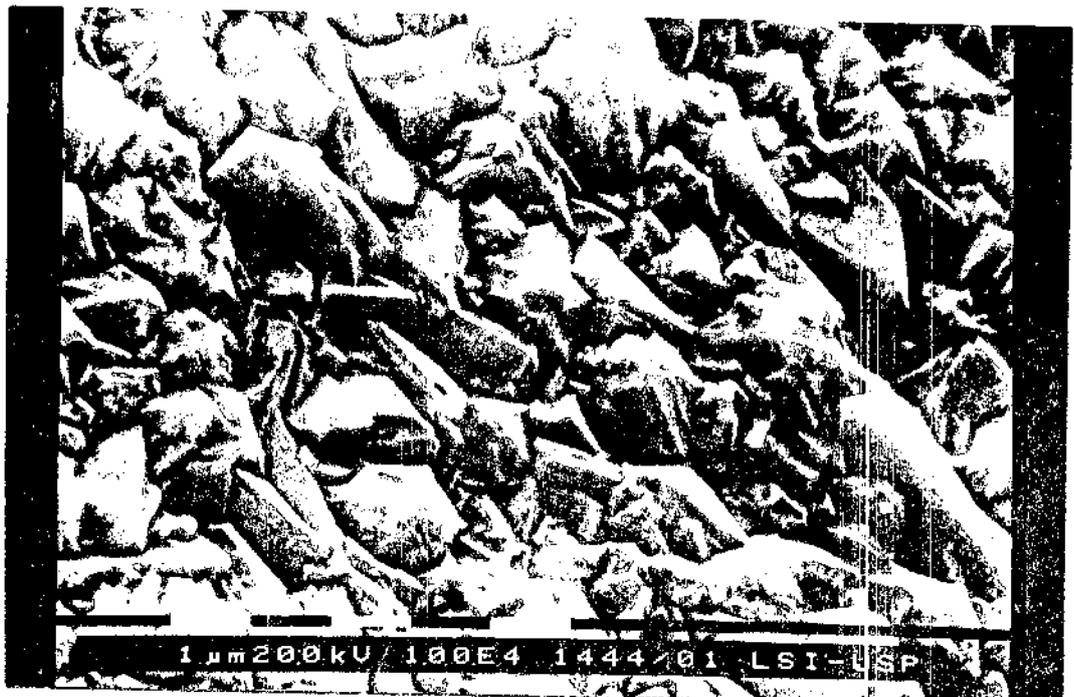


Fig. 3 - Morfologia do filme de diamante na região do substrato de silício preparado com pasta de diamante.

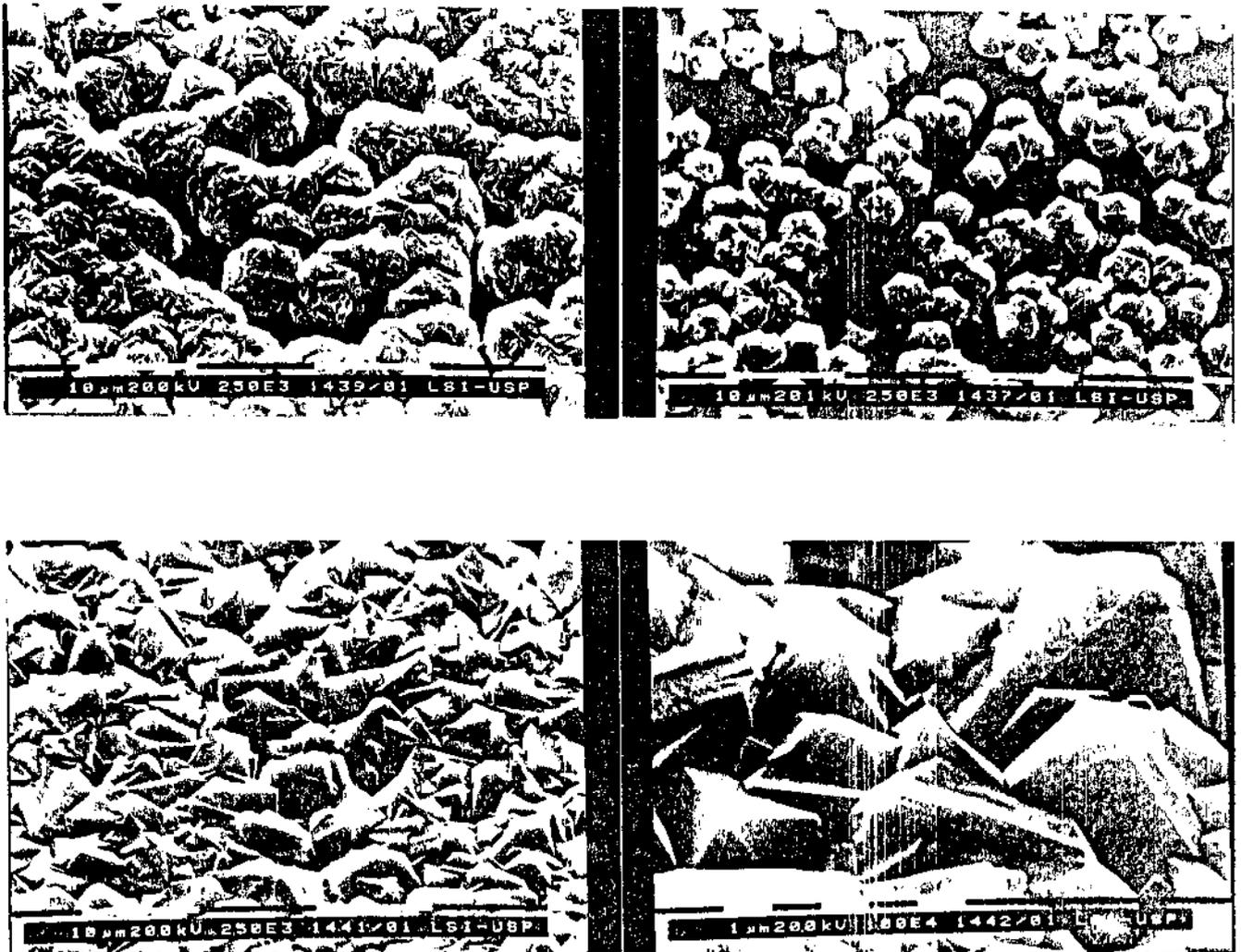


Fig. 4 - Morfologia ao longo do filme de diamante em substrato de silício preparado com alumina: a) na borda do substrato; b) na região intermediária; c) na região central e d) detalhe na região central.

Observa-se que, na borda do substrato, o filme está em fase inicial de formação, mas não tem as características de "diamond-like", mas de pequenos cristais com estrutura bem definida do tipo tetragonal, bem estudada na literatura. A medida que a análise avança para o centro do substrato, em região intermediária, nota-se que o número desses "microcristais" cresce, havendo uma tendência a formar uma espécie de "diamante-repolho", também já divulgado na literatura, e o filme se fecha completamente na região central do substrato, onde se observa que cristais menores que os originalmente formados começam a se formar, completando o ciclo de uma "camada" do filme, como foi analisado na seção anterior.

Usando o mesmo procedimento, a Figura 5 mostra a análise morfológica de um filme agora crescido com uma composição de gases diferentes, isto é, foi adicionado 0,3% de CF₄ em 0,7% de CH₄ e 99,0% de H₂, com o propósito de estudar diferentes mecanismos de crescimento.

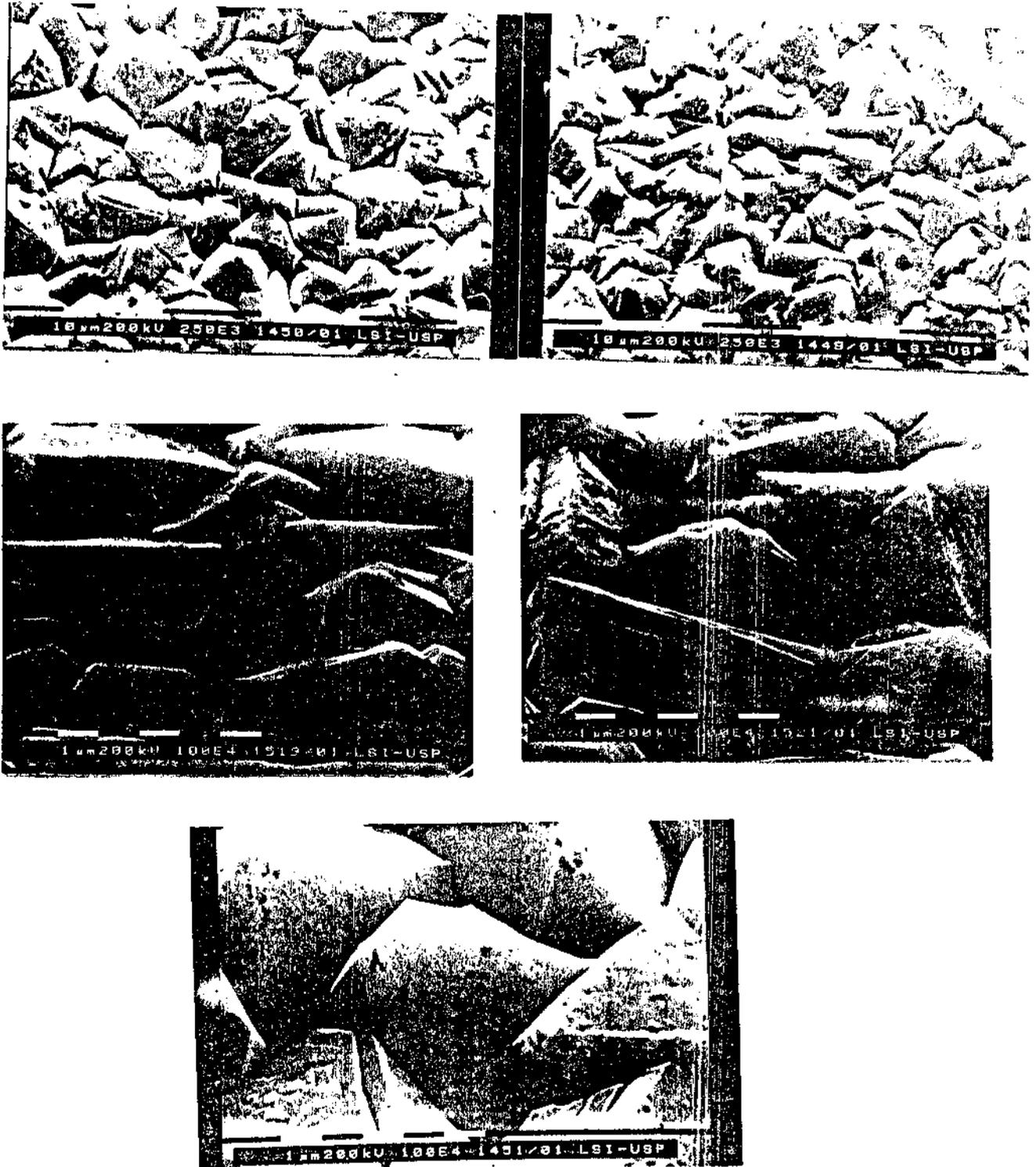


Fig. 5 - Morfologia do filme de diamante em toda sua extensão, a) na borda do substrato logo abaixo da borda do filamento, b) na região central, c) na borda do substrato ligeiramente ao lado superior do filamento, d) na borda e ligeiramente ao lado inferior do filamento e e) detalhe no centro do substrato..

Os mesmos parâmetros de crescimento foram mantidos, e observa-se que de fato houve uma completa cobertura do filme, apesar de o tempo de exposição ter sido apenas ligeiramente superior, cerca de 30 minutos. O mais importante é verificar que, em toda a extensão do filme, a uniformidade morfológica é bastante evidente.

4 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN-RS

A técnica de espectroscopia por espalhamento Raman tem o principal propósito de verificar a presença de grafite na superfície do filme, mostrando os picos de espalhamento Raman que aparecem. O diamante tem um pico relativamente estreito em 1332 cm^{-1} , enquanto um pico largo na região de 1550 cm^{-1} é devido a presença do grafite. O pico devido ao espalhamento do silício é também mensurável na região de 515 cm^{-1} . O espectro Raman pode também dizer se o substrato está ou não totalmente coberto pelo filme, e ainda identificar se existe alguma camada de qualquer tipo de material depositado entre o filme de diamante e o substrato. A resolução espacial para o espectro é cerca de 10 micrometros.

A Figura 6 mostra espectros típicos de espalhamento Raman em filme de diamante (Figura 2a) sobre substrato de silício crescido nas mesmas condições anteriores. A partir da Figura 6a, observa-se um espectro tirado da região de borda do substrato, onde a densidade de cristais é pequena. O pico do diamante aparece centrado em 1332 cm^{-1} alargado, e o pico do grafite centrado em 1550 cm^{-1} também é bastante evidente. Embora este espectro tenha sido tirado de região onde o filme de diamante não cobre todo o substrato, o pico correspondente ao silício não aparece. Isto fundamenta o fato de que deve existir uma camada de alguma substância como interface entre o filme e o substrato. No centro da amostra, onde o filme cobre toda a superfície do silício, o pico do grafite se mantém aproximadamente com a mesma intensidade e largura, enquanto o pico devido ao espalhamento do diamante fica estreito, e o pico do silício continua não aparecendo, como é esperado, conforme é mostrado na Figura 6b. O fato de o pico devido a presença do diamante aparecer alargado na Figura 6a, atribui-se à presença do carbeto de silício com pico de espalhamento na região de 1350 cm^{-1} .

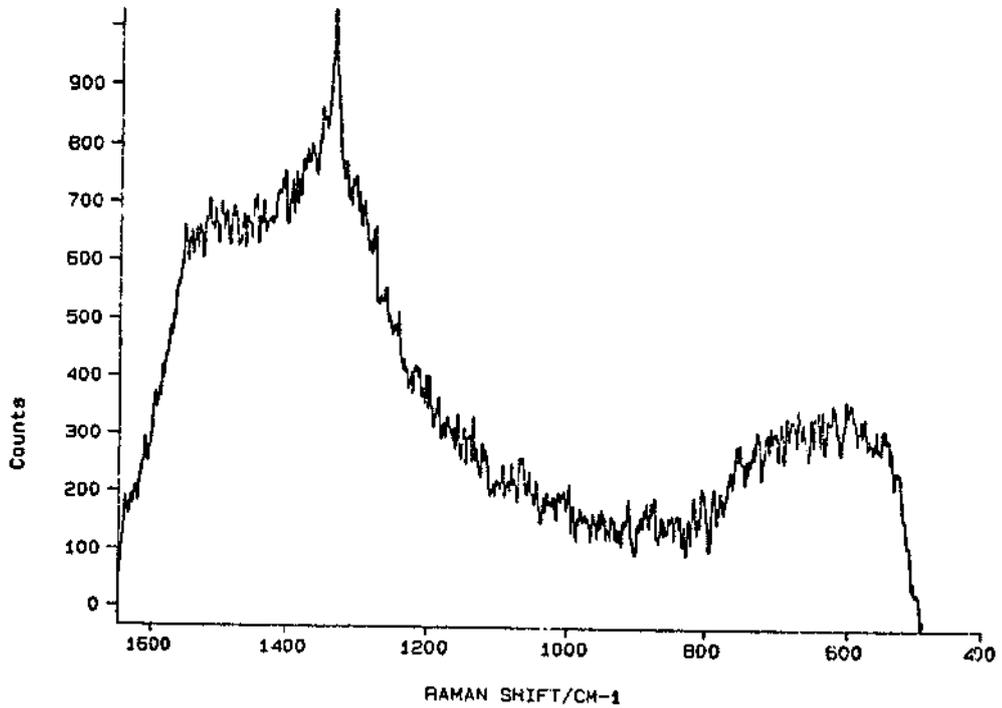
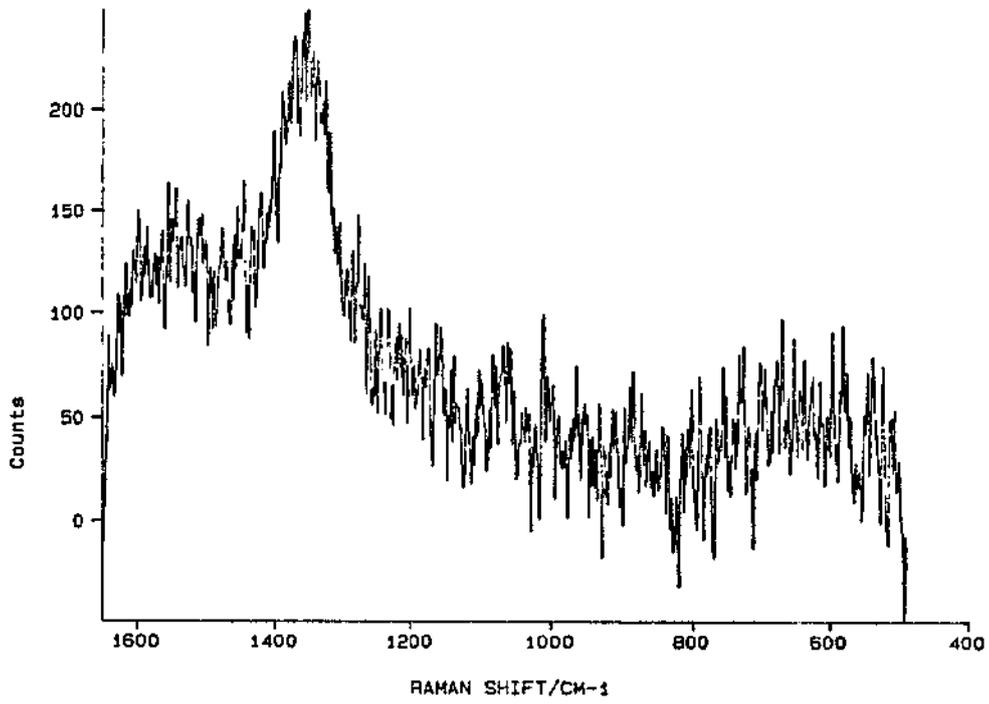


Fig. 6 - Espectro do espalhamento Raman no Filme de diamante mostrado na Fig. 2, a) tirado na borda do substrato e b) tirado na região central.

A mesma análise RS foi feita para um filme crescido também em substrato de silício, mas com a presença de 0,3% de CF₄ na mistura de CH₄/H₂.

A Figura 7a mostra um espectro Raman tirado da borda do substrato. Verifica-se que o pico alargado devido à presença do silicato de carbono aparece, mas sem o pico devido ao grafite. Surpreendentemente, o pico devido ao substrato de silício aparece muito forte, o que fundamenta o fato de, neste filme, não existir a formação de uma camada de interface entre o filme e o substrato. Na Figura 7b, em região intermediária do filme sobre o substrato, o pico do silício diminui, enquanto o pico de diamante passa a ficar mais estreito e cresce ligeiramente. Na região 7c, em região central do filme, o pico do silício desaparece completamente, enquanto o do diamante está bastante estreito, e continua não aparecendo o pico do grafite. Uma comparação entre a Figura 6a,b e a Figura 7a,b,c, corrobora o fato de que a mistura gasosa com CF₄ induz um crescimento de filme mais puro; e também são evidentes outros efeitos que estão associados ao fato de não permitir a formação de uma camada de carbono para que o início do crescimento ocorra. Dentro desta afirmação pode-se dizer que: a) a presença do flúor inibe a formação de camada de carbono intermediária; e b) a presença do flúor faz acelerar o início de formação do filme de diamante, não dando tempo para um início de formação de uma camada de carbono.

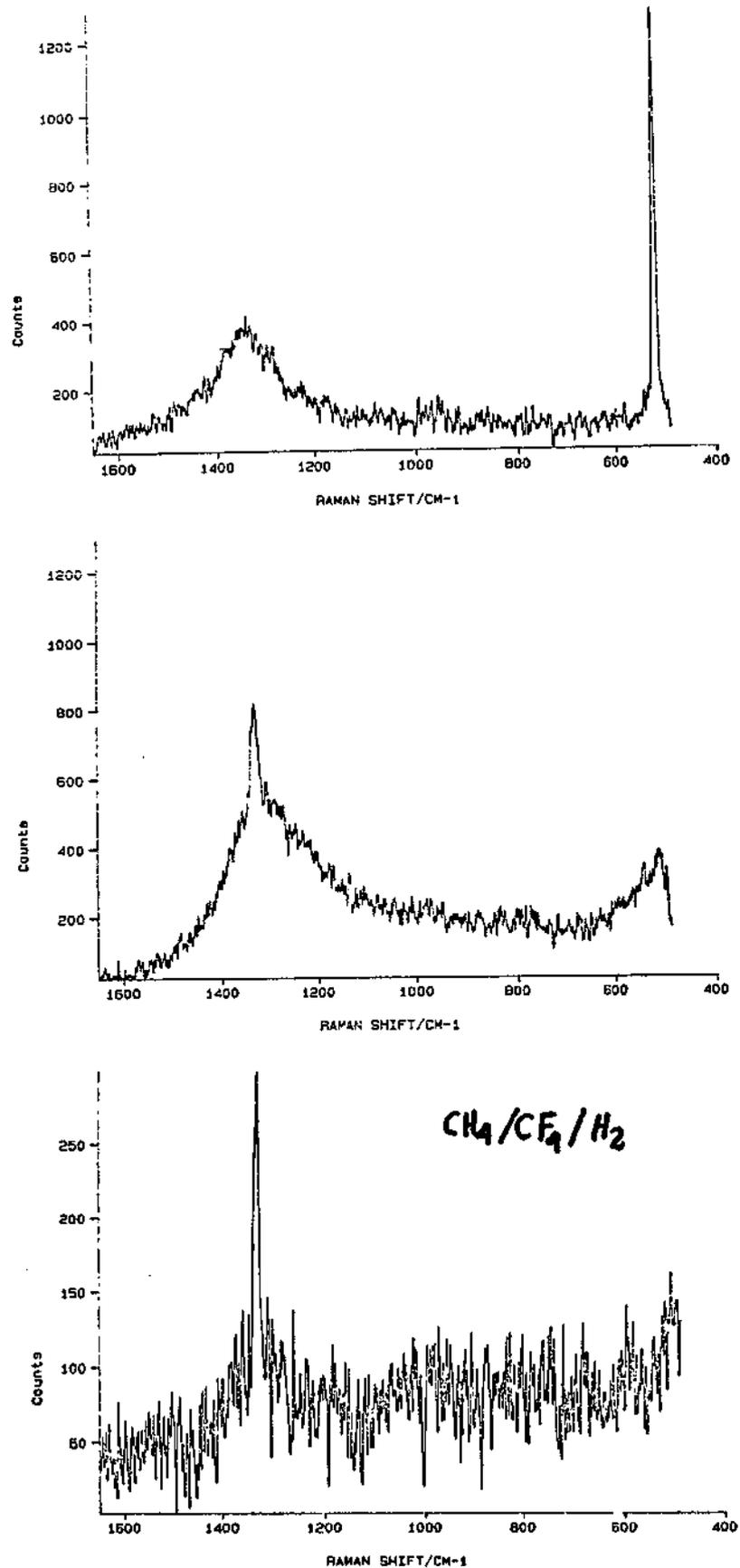


Fig. 7 - Espectro do espalhamento Raman no filme de diamante mostrado na fig.5, a) tirado na borda do substrato, b) tirado na região intermediária e c) tirado na região central do substrato.

5 MICROSCOPIA POR FORÇA ATÔMICA

Esta técnica, bem como a de Microscopia por tunelamento, são bastante recentes e têm sido fruto de muitas aplicações devido à real potencialidade de "ver" dimensões atômicas, isto é, medir distância entre átomos, identificar parâmetros de rede em cristais, etc. Sua aplicação em várias áreas do conhecimento, entre elas a de microeletrônica, é bastante grande. Entretanto, com o objetivo de visualizar a estrutura do diamante e ajudar cientificamente a elucidar sua formação em condições ambientais metaestáveis, esta técnica não foi ainda explorada satisfatoriamente/37/. Por outro lado, utilizando um sistema AFM-nanoscopeII para análise de amostras de filmes obtidos com CF₄ na mistura e também fazendo um esforço de aprofundar seu uso, obtiveram-se resultados inéditos, que mostram pela primeira vez os parâmetros de rede, bem como distâncias atômicas. A Figura 8 mostra a morfologia de superfície do filme, onde aparecem defeitos, ainda não mostrados via outra técnica. A Figura 9 mostra que existe a nítida identificação do parâmetro de rede (0,37nm) e distâncias interatômicas (0,21nm).

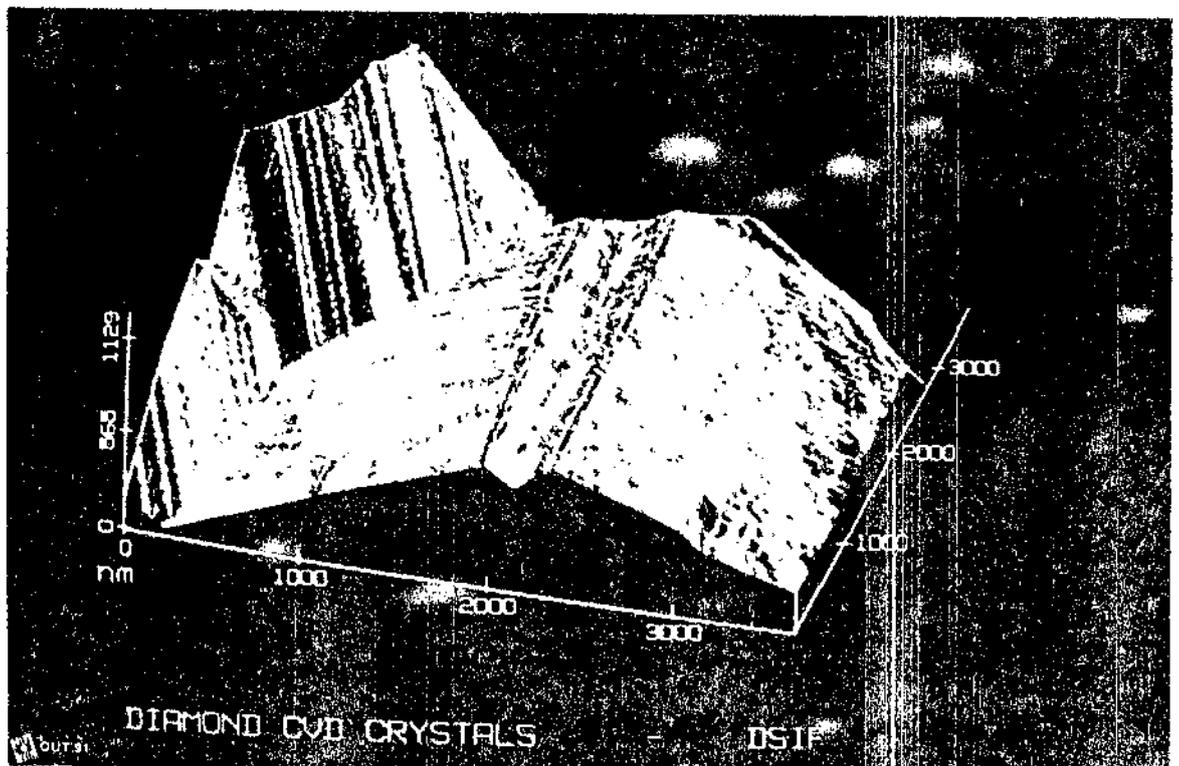


Fig. 8 - Morfologia da superfície do filme de diamante mostrado na Figura 5b, tirado por AFM.

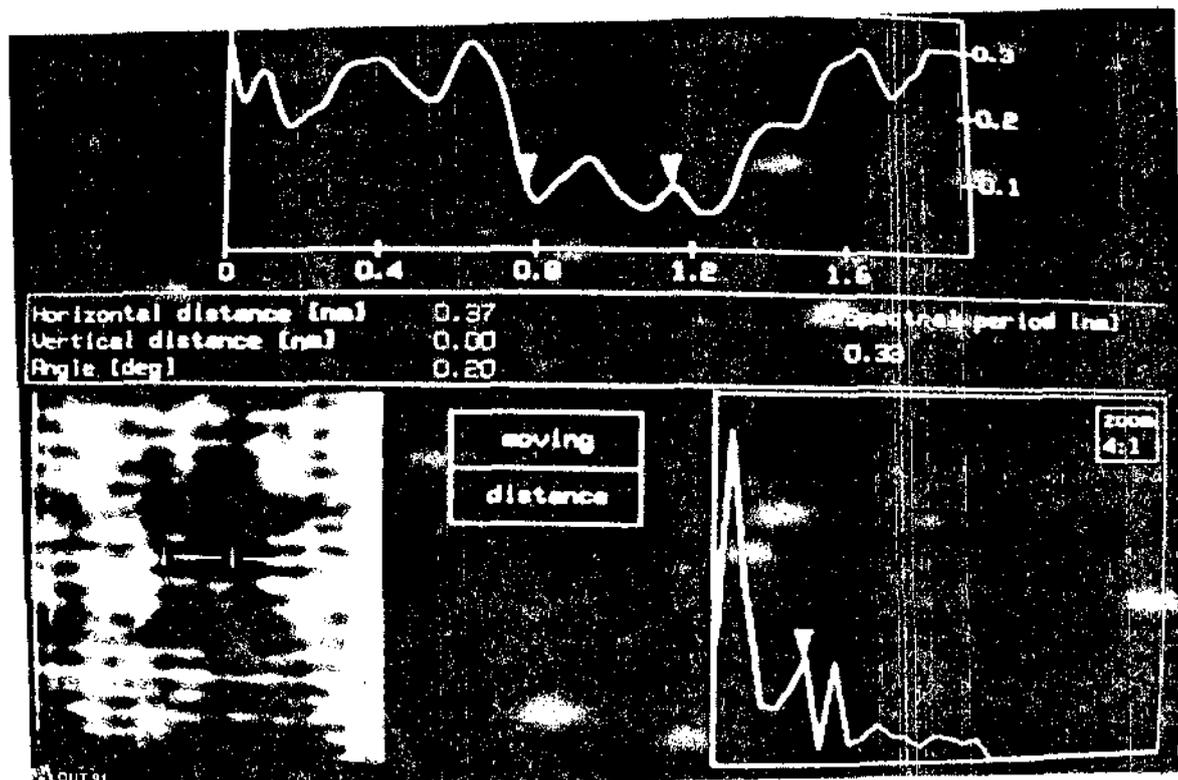


Fig. 9 - Identificação dos parâmetros de rede e distâncias interatômicas dos cristais de diamante.

Desta forma, cada átomo da rede cristalina do diamante pode ser identificado, abrindo caminho para estudos de possíveis radicais e/ou outros tipos de átomos que não sejam de carbono. Melhores esclarecimentos, quanto ao uso desta técnica (AFM) na caracterização de filmes finos de diamante podem ser encontradas na Ref./27//

6 CRESCIMENTO DE FILMES FINOS DE DIAMANTE EM SUBSTRATO UTILIZADOS EM FERRAMENTAS DE CORTE

Além da investigação científica, desenvolveu-se também neste laboratório, um trabalho com vistas em aplicações de curto prazo. Como mostra a literatura/38,39/, uma das aplicações que tem sido divulgada já com muito sucesso é a obtenção de ferramentas de corte com crescimento de filme fino de diamante em determinados tipos de substratos, onde a durabilidade chega a alcançar até cerca de 18 vezes mais que aquelas feitas convencionalmente. Fez-se inicialmente deposição de filme de diamante em substrato de carbetto de tungstênio com 6% de cobalto. Após cerca de 2 horas de operação, o filme já havia se formado, conforme mostra a Figura 10a. A falta de aderência é mostrado na Figura 10b, onde a parte mais escura mostra a região em que os microcristais foram removidos com uma ponta de metal duro.



Fig. 10 - Morfologia do filme de diamante em substrato de carbeto de tungstênio com 6% de cobalto:
a) superfície coberta com o filme; e b) região onde os cristais foram removidos.

Substratos de Ni, que estudos da literatura apontam como um substrato onde pode ser alcançada boa aderência, embora o crescimento seja mais demorado, foram também experimentados. Como mostra a Figura 11a, o filme é bastante aparente após três horas de deposição. Entretanto a aderência foi novamente muito fraca, conforme mostra a Figura 11b. O substrato de titânio puro foi também investigado e, embora tenha apresentado melhor aderência, ainda é considerada fraca.

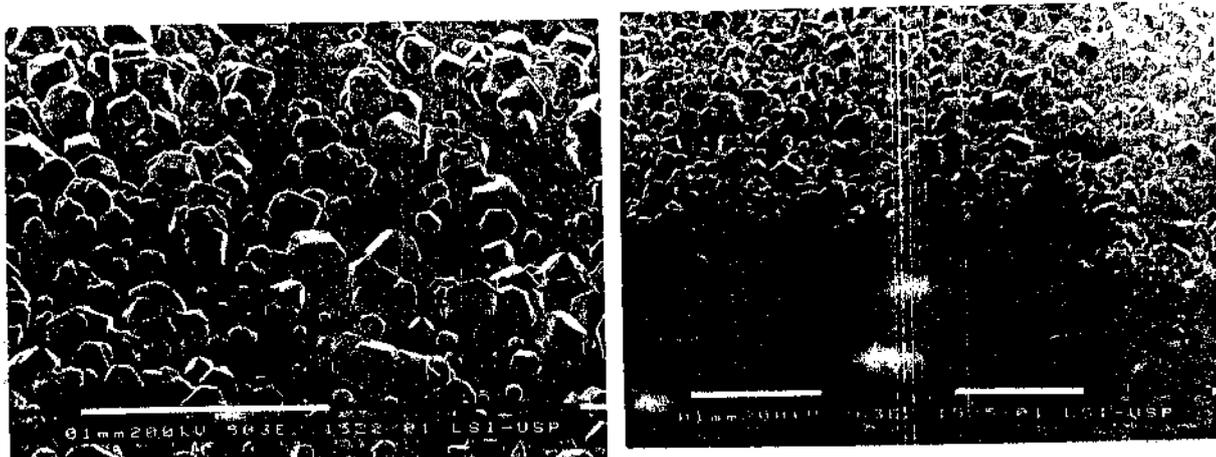


Fig. 11 - Morfologia do filme de diamante em substrato de Níquel: a) região central, que mostra uniformidade dos cristais; e b) região onde os cristais foram removidos.

A partir das Figuras 10 e 11, observa-se que os cristais começam a se formar sobre uma camada de material depositado na superfície, o que provavelmente dificulta a aderência. Outros testes foram efetuados, com metais de ferramenta do tipo carbeto de tungstênio e com diferentes preparações de superfície. Em algumas condições, obteve-se melhor aderência, a nível de uso, conforme mostra a Figura 12.

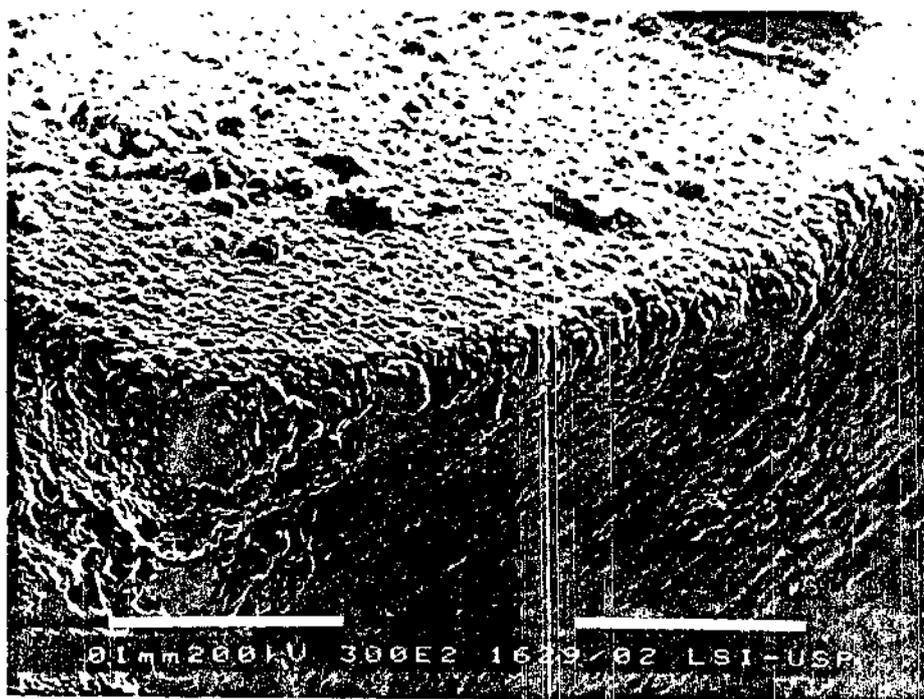


Fig. 12 - Morfologia do filme em um substrato de ferramenta de corte.

O teste de aderência foi feito utilizando ponta de metais duros e tentando riscar e/ou destruir o filme de diamante, que permaneceu intacto. Deve-se atentar para o fato de que o filme está perfeitamente aderido, até mesmo nas bordas do substrato. Estes resultados mostram que a aderência pode estar ligada à preparação do substrato, e/ou ao tipo de interface que se forma entre o filme e o substrato.

7 CONCLUSÃO

O presente relatório mostra que foi possível alcançar resultados de pesquisa associados ao desenvolvimento tecnológico, o que, comprovadamente, contribuiu para os estudos de crescimento de filmes finos de diamante, utilizando um laboratório relativamente simples. É também bastante evidente que o mecanismo sugerido com a presença de átomos de flúor a partir da molécula de CF_4 influi decisivamente na obtenção de uma filme puro. Essa pureza ficou bem caracterizada nos espectros Raman, onde o pico correspondente ao espalhamento no grafite não aparece mesmo nas regiões mais distantes do centro do filme. Os espectros Raman também foram úteis para mostrar que os filmes obtidos com a presença do CF_4 não permitem a formação de uma camada intermediária de carbono, muito embora estes estudos devam ser aperfeiçoados, para caracterizar melhor que tipo de camada intermediária de fato aparece.

Como consequência da qualidade do filme, foi possível pela primeira vez, estudar a estrutura do diamante quanto à atômica através da técnica AFM, o que abriu perspectivas de novas investigações científicas do filme de diamante, bem como aperfeiçoar a técnica AFM.

Os resultados alcançados cientificamente sugerem prosseguimento nesta mesma linha de atuação, com a implementação de novas técnicas de caracterização, tais como espectroscopia Auger, Esca, etc., e principalmente técnicas que permitam investigações "in situ", como REMPI, CARS, SFG e outras, para que mais parâmetros possam ser levantados. Do ponto de vista tecnológico, os resultados também são bastante animadores, pois foi possível obter filmes de boa aderência em substratos apropriados, o que sugere o desenvolvimento de peças para testes em campos reais de aplicações.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Dr. Vitor Baranauskas e a sua equipe (UNICAMP), pelo exemplar trabalho de caracterização via AFM e também as valiosas discussões; ao Dr. Bernardo Nobrega (COPESP), as discussões no desenvolvimento de filmes para aplicações tecnológicas e a ajuda na obtenção da análise via SEM; ao Dr. Joel (QUÍMICA-USP), a obtenção dos espectros Raman; e ao Dr. Irajá Bandeira por ter proporcionado infra-estrutura e equipamentos necessários para que o laboratório fosse montado.

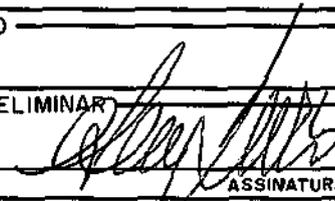
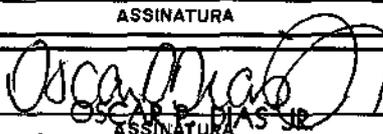
REFERÊNCIAS

- /1/ - E.P. Bundy, H.T. Hill e R. J. Wentorf, Jr.: *Nature*, vol 176, 51 (1955).
- /2/ - J.C. Angus e C.C. Hayman: *Science*, vol 241, 913 (1988).
- /3/ - D.V. Fedoseev, B.V. Deryagin, I.G. Varshankaya, A.V. Laurentev e V.V.: *Sov. Phys. JETP*, vol 53(1), 210 (1981).
- /4/ - B.V. Spitsyn, L.L. Bovilov e B.V. Deryagin: *J. Cryst. Growth*, vol 52, 519 (1981).
- /5/ - S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi e N. Setaka: *J. of Mat. Science*, vol 17, 3106 (1982).
- /6/ - S. Matsumoto e Y. Matsui: *J. of Mat. Science*, vol 18, 1785 (1983).
- /7/ - Y. Liou, A. Inspektor, R. Weimer e R. Messier: *Appl. Phys. Lett.*, vol 55(7), 631 (1989).
- /8/ - K.V. Ravi, C.A. Koch, H.S. Hu e A. Joshi: *J. of Mat. Res.*, vol 5 2356 (1990).
- /9/ - N. Ohtake e M. Yoshikawa: *J. of Electrochem. Soc.* vol 137(2), 717 (1990).
- /10/ - B.V. Deryagin, D.V. Fedoseev, V.M. Lukyanovich e B.V. Spitzin, V.A. Layrentyev: *J of Cryst. Growth*, vol 2, 380 (1968).
- /11/ - D.V. Fedossev, S.P. Vnukov e B.V. Deryagin: *J of Phys. Chem.* vol 50 1645 (1976).
- /12/ - E.T.S. Pan, J.H. Flint, J.M. Liang, D. Adler e J.S. Haggerty: *Appl. Opt.*, vol 26(1) 70 (1987).
- /13/ - K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate e T. Hiriuchi: *Phys. Rev. B*, vol 38(6) 4067 (1988).
- /14/ - D.E. Patterson, C.J. Chu, B.J. Bai, N.J. Komplin, R. H. Hauge e J.L. Margrave: in *applications of diamond films and related materials*, ed. by Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa e A. Feldman - Elsevier Science Publishers B.V. (1991).
- /15/ - R.A. Rudder, R.E. Thomas, G.C. Hudson. M.J. Mantini e R.J. Markonas, to be published.
- /16/ - V.J. Trava-Airoldi e V. Baranauskas: to be published.

- /17/ - D.G. Goodwin, An overview of diamond growth chemistry.
- /18/ - I. Chen: J. of Appl. Phys., vol 64(7), 3742 (1988).
- /19/ - D. Huang, M. Frenklach e M. Maroncelli: J. of Phys. Chem. vol 92, 6379 (1988).
- /20/ - E. Kaxiras e K.C. Pandey: Phys. Rev. Lett., vol 61(23), 2693 (1989).
- /21/ - S.M. Valone: Mat. Res. Symp. Proc., vol 155, 227 (1989).
- /22/ - M. Frenklach e K.E. Spear: J. of Mat. Res., vol 3(1), 133 (1987).
- /23/ -S.J. Harris: J. Mat. Res. Vol 5(11), 2313 (1990).
- /24/ - D.G. Goodwin e G.G. Gavillet: J. of Appl. Phys., vol 68, 6393 (1990).
- /25/ - D.G. Goodwin: Appl. Phys. Lett., vol 59, 277 (1991).
- /26/ - D.N. Belton, S.J. Harris, S.J. Schmieg, A.M. Weiner e T.A. Perry: Appl. Phys. Lett., vol 54(5), 416 (1989).
- /27/ - V. Baranauskas, M. Fukui, C.R. Rodrigues, N. Parizotto e V.J. Trava-Airoldi: aceito para ser publicado no Appl. Phys. Lett.
- /28/ - W.C. Roman, M.B. ColketIII, S.O. Hay e A.C. Eckbreth: Proc. of the first Int. Symp. of Diamond and Diamond-like films, (1990)/
- /29/ - F.G. Celli e J.E. Butter: Appl. Phys. Lett., vol 54(11), 1031 (1989).
- /30/ - M. Frenklack: J. of Appl. Phys., vol 65(12) 5142 (1989).
- /31/ - S.J. Harris: Appl. Phys. Lett., vol 56(23), 2298 (1990).
- /32/ - W.L. Hsu: ECS-Washington, DC, May 5-10 (1991).
- /33/ - K.H. Chen, M.C. Hang, C.M. Penney e W. F. Banholzer, to be published.
- /34/ - C.J. Chu, M.P. D'Evelyn, R.H. Hange e J.L. Margrave: Submites to J. of Appl. Phys..

- /35/ - J.P. Dismukes, J.V. Bush, N.V. Nallicheri e K.R. Walton - An Economic Assessment of CVD-Diamond Synthesis Technology, (1991).
- /36/ - V.J. Trava-Airoldi, D.S. Kim e D.G. Goodwin, "Second Harmonic Generation on Surface As An Optical Technique Applied in Diamond Thin Film Growth" - Caltech Report (1990).
- /37/ - K.V. Ravi and J.J. Graham, to be published.
- /38/ - K. Saijo, K. Uno, M. Yagi, K. Shibuki e S. Takatsu, in Applications of Diamond Films and Related Materials, ed. by Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa e A. Feldman, Elsevier Science Publishers B.V., (1991).
- /39/ - T. Leyendecker, O. Lemmer, A. Jurgens, S. Esser e J. Ebbrink, in Applications of Diamond Films and Related Materials, ed. by Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa e A. Feldman, Elsevier Science Publishers B.V., (1991).



TÍTULO					
Estudo em Crescimento de Diamante					
AUTOR					
Vladimir Jesus Trava Airoidi				353	
TRADUTOR					
EDITOR					
ORIGEM	PROJETO	SÉRIE	Nº DE PÁGINAS	Nº DE FOTOS	Nº DE MAPAS
DMC			28	12	
TIPO					
<input checked="" type="checkbox"/> RPQ	<input checked="" type="checkbox"/> PRE	<input type="checkbox"/> NTC	<input type="checkbox"/> PRP	<input type="checkbox"/> MAN	<input type="checkbox"/> PUD
DIVULGAÇÃO					
<input checked="" type="checkbox"/> EXTERNA	<input type="checkbox"/> INTERNA	<input type="checkbox"/> RESERVADA	<input type="checkbox"/> LISTA DE DISTRIBUIÇÃO ANEXA		
PERIÓDICO/EVENTO					
Revista Brasileira de Vácuo, 1991 e Application Physical Letter, 1992					
CONVÊNIO					
539.2					
AUTORIZAÇÃO PRELIMINAR					
13/02/92					
REVISÃO TÉCNICA					
<input type="checkbox"/> SOLICITADA <input type="checkbox"/> DISPENSADA					
RECEBIDA 6/2/92 DEVOLVIDA 7/2/92					
REVISÃO DE LINGUAGEM					
<input type="checkbox"/> SOLICITADA <input checked="" type="checkbox"/> DISPENSADA					
Nº 38					
RECEBIDA 6/7/92 DEVOLVIDA 14/7/92				Paula Prado de Carvalho	
PROCESSAMENTO/DATILOGRAFIA					
RECEBIDA 10/12/91 DEVOLVIDA 11/12/91					
REVISÃO TIPOGRÁFICA					
RECEBIDA ___/___/___ DEVOLVIDA ___/___/___					
AUTORIZAÇÃO FINAL					
20/02/92					
PALAVRAS-CHAVE					
Diamante, Filmes Finos, Cristal				Eng. e Tecnologia Espacial	
INPE - 5461 - PRE/1769					