



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



Caracterização Morfológica e Estrutural de Diamante Micro- e Nano-cristalino do Dopado com Nitrogênio/Boro

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

PIBIC/CNPq/INPE

Luiz Carlos Rosa (UNIVAP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: *luizrosa.baldan@gmail.com*

Antônio Fernando Beloto (LAS/INPE, Orientador)
E-mail: *beloto@las.inpe.br*

JULHO de 2013

Conteúdo

1 - Justificativa	03
2 - Objetivos.....	03
3 - História.....	03
4 - O Diamante.....	04
4.1 Estrutura da molécula do diamante	05
5 - Funcionamento do Reator.....	06
5.1 - Métodos de ativação dos gases.....	07
5.2 - Filamento quente.....	08
6 - Procedimento experimental.....	09
7 - Resultados e discussões.....	11
7.1 Caracterização através de Microscopia Eletrônica de Varredura	12
8 - Considerações finais.....	14
9 - Referências Bibliográficas.....	16

1. Justificativa

O diamante começou a ser estudado devido as suas propriedades ímpares e podendo ser aplicado nas mais diversas áreas. É um material duro, possui uma alta resistência a abrasão, é ótimo condutor térmico, ou seja, dissipa calor mais rápido que qualquer outro material, é isolante elétrico impedindo a passagem de corrente elétrica. O diamante sintético, no entanto poder ter variações em seu comportamento estrutural de acordo com as necessidades requeridas, podendo-se obter diamantes com algumas propriedades diferentes e/ou melhores do que as do diamante natural. Uma dessas propriedades que podem ser adquiridas é a obtenção de um filme de diamante com capacidade de conduzir uma corrente elétrica. A síntese de diamante em laboratório teve início na década de 1950 com o uso da técnica HPHT (*High Pressure High Temperature*), de alto custo devido à robustez dos reatores, mas ainda hoje a mais utilizada para produção em escala industrial. Um novo método de fabricação foi desenvolvido por volta dos anos 1980. No método CVD (*Chemical Vapor Deposition*) o filme de diamante é obtido pelo crescimento de micro cristais (ou nano cristais, como os de que trata este trabalho) sobre a superfície do substrato (geralmente silício), realizado pela deposição gradual de radicais ativos da fase vapor (uma mistura, a baixas pressões, dos gases H_2 e CH_4 considerados como a fronteira em materiais de engenharia).

2. Objetivo

Avaliar, com o uso das técnicas de caracterização sua estrutura e morfologia. Os efeitos da variação na proporção de Nitrogênio ou Boro na mistura gasosa utilizada no crescimento HFCVD de filmes DNDB serão avaliados por espectroscopia Raman. Estes filmes serão testados como eletrodos na detecção de impurezas presentes na água.

3. História

O primeiro a propor que o diamante era um componente orgânico, através de experimento sobre índice de refração foi Isaac Newton. Posteriormente, Lavoisier encontrou dióxido de carbono como produto da queima do diamante.

Smithson Tennant químico inglês observou que ao se queimar diamante, grafite ou carvão com salitre, em um ambiente fechado se obtém o mesmo gás. Estabeleceu assim, que os materiais em questão eram constituídos do mesmo elemento, porém suas diferenças só foram verificadas com o advento do raio X e estudos realizados por BRAGG.[1]. Através das medições realizadas, descobriram que a estrutura de compostos à base de carbono podem assumir três tipos diferentes: cúbica, hexagonal e amorfo.

Em 1955 a GE anunciou a síntese do diamante através da técnica HPHT. Esse método basicamente transforma grafite em diamante, através do ajuste de pressão e temperatura. Ao mesmo tempo começaram alguns estudos sobre deposição de diamante a partir da fase gasosa CVD, sendo que o primeiro trabalho publicado foi o de W. Eversole em 1954 .[2]

Em 1956 SPITSYN E DERYAGIN[3], propuseram o crescimento de diamantes em baixas pressões utilizando CBr_4 e Cl_4 em temperaturas variando de 800 a 1000 °C em 1969 os mesmos cientistas utilizaram o gás metano em um ambiente pressurizado á aproximadamente $4 \cdot 10^{-4}$ Pa em temperatura de 950 a 1050 C . Em 1970 aconteceu um grande avanço no processo de obtenção de diamantes CVD com a produção de H atômico, pois o mesmo era capaz de remover compostos grafiticos muito mais rápido que o diamante, implicando diretamente em uma taxa de crescimento maior e a possibilidade de crescimento em substratos não diamantados.

A era moderna do diamante começou nos anos 80 com um grupo de japoneses do Instituto de Pesquisa em Materiais Inorgânicos (NIRIM), descrevendo diferentes técnicas para ativação com gases no processo CVD e produzindo filmes de diamantes a altas taxas de crescimento. Pesquisadores dos EUA e Europa confirmaram esses resultados. O sucesso do grupo NIRIM possibilitou a criação de inúmeros programas de pesquisas ao redor do mundo onde abordavam técnicas do processo, compreensão dos mecanismos de crescimento e nucleação do diamante bem como a expansão de pesquisas.[4].

4. O diamante

Um cristal de diamante é composto por átomos de carbono ligados em uma estrutura tetraédrica cúbica de fase centrada. Possuem ligações covalentes entre os átomos de carbono e a forma como eles estão ligados conferem ao diamante características elétricas, mecânicas e ópticas extremas quando comparado com outros materiais encontrados na natureza.

Os átomos na rede vibram de acordo com o modo normal de vibração do cristal e essa vibração é proporcional á força restauradora da rede e inversamente proporcional a massa dos átomos da rede. No caso do diamante os átomos de carbono estão ligados fortemente e são relativamente leves, permitindo assim que eles vibrem em altas frequências com o valor máximo na ordem de 40×10^{12} Hz e no caso do silício que possui uma vibração em torno de 16×10^{12} Hz.

Esses resultados para a vibração da estrutura conferem ao diamante, valores para a condução de calor superior a dos metais. Em temperatura ambiente o diamante conduz quatro vezes mais calor que o cobre, conferindo assim o título de ótimo condutor térmico.

Comparado a outros materiais, os diamantes possui um gap elevado com aproximadamente 5,5 eV, ou seja, a energia necessária para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução deve ser grande. A temperatura ambiente a excitação de elétrons é desprezível, pois a energia fornecida pelo ambiente é de aproximadamente $k_B T$ (k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta), muito pequena quando comparada com o gap do diamante. Devido ao seu largo gap, o diamante é um material promissor para aplicações eletrônicas.

Com o avanço da técnica CVD, foi possível crescer filmes finos de diamante em vários tamanhos, permitindo a exploração de suas propriedades únicas. A maioria das aplicações refere-se a aplicações tribológicas. Ferramentas baseadas no diamante podem ser classificadas em duas áreas: instrumentos fabricados usando técnicas de

processamentos do pó de diamantes, onde as partículas dos diamantes são sintetizadas com a matriz do metal ferramentas revestidas com diamantes através da técnica CVD. Podemos encontrar comercialmente brocas, serras circulares, serra de concreto, brocas odontológicas, entre outras[5]. Assim, as ferramentas revestidas apresentam maior durabilidade devida á altas resistência ao desgaste e ao ataque de produtos químicos e por possuir alta taxa de condução térmica, as ferramentas diamantadas possuem êxito no processo de usinagem á seco.

4.1 Estrutura da molécula do diamante

O diamante é uma forma cristalina do carbono, com uma estrutura cúbica, do tipo sp^3 , ou seja, cada átomo de carbono da estrutura esta ligado a outros quatro átomos de carbono, formando uma geometria tetraédrica como mostra a figura 01.

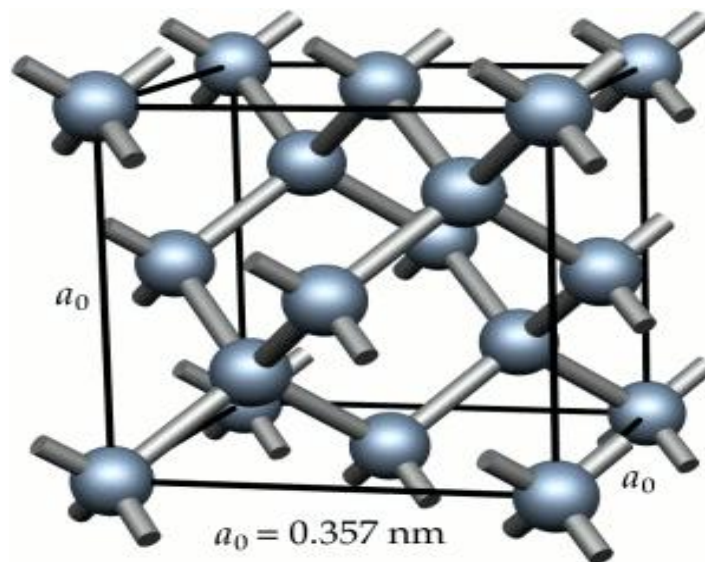


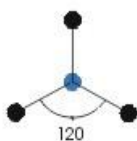
Figura 01 - Estrutura do diamante

O carbono pode formar outras estruturas sólidas que varia de acordo com os tipos de ligações. O grafite possui um arranjo atômico do tipo sp^2 , cada átomo de carbono da estrutura está ligado a outros três átomos de carbono, com geometria trigonal.

Ligação do tipo sp^2

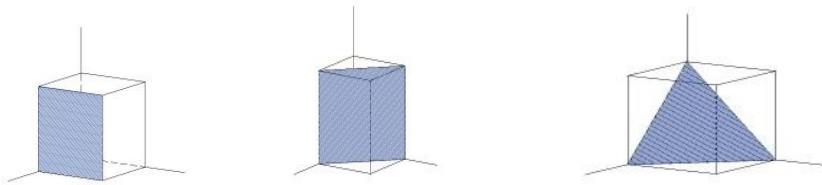
ligação do tipo sp^3

Para um cristal de forma cúbica, existem três superfícies de baixo índice que



formam superfícies planas, a família de planos $\{100\}$, $\{110\}$ e $\{111\}$.

Por exemplo, o plano (100) em um cristal cúbico, quer dizer que o plano em referência cruza apenas um eixo do plano cartesiano. Sendo assim o plano (110) irá cruzar dois eixos do plano cartesiano, e o plano (111) cruzará os três eixos cartesianos.



Nos filmes policristalinos crescidos por CVD consistem de cristais de hábitos (100) e/ou (111), nas superfícies (100) não são normalmente observados por terem taxas de crescimento maiores nas condições de crescimento.

5. Funcionamento do reator

O reator de crescimento dos filmes de diamante, seguindo a técnica HFCVD, é constituído basicamente por: uma linha de gases que abastece o reator, câmara de reação; bomba de vácuo; borbulhador para asolução dopante; rotâmetro; controladoras de fluxo de gases; e fonte controladora de tensão / corrente elétrica. Um esquema do reator é apresentado na figura 02.

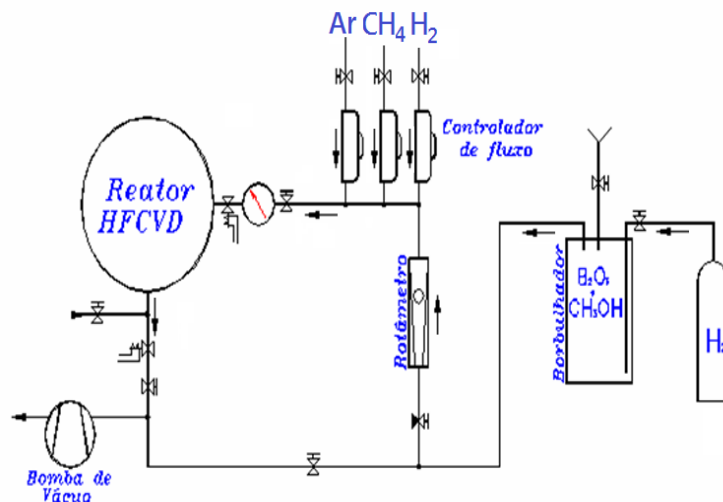


Figura 02 - Linha dos gases para o reator

Com as amostras devidamente posicionadas e os filamentos ajustados, a câmara é fechada e faz-se vácuo em seu interior. Quando a pressão interna atinge o mínimo valor alcançável (segundo a prática experimental do grupo)[6], as controladoras de fluxo são abertas e a pressão é reajustada a um valor que será constante durante todo o experimento.

Ajustada a pressão, a fonte é ligada (respeitando o mecanismo de resfriamento do reator) e a corrente nos filamentos sofre pequenos incrementos até estes se tornarem incandescentes. Durante esse período de aumento de corrente há grande variação no valor de tensão entre os filamentos, pois nesse momento ocorre uma reação de

carbonização dos filamentos de tungstênio, o que altera sua resistência elétrica e mecânica. Com todos os filamentos “acesos” e não havendo mais variações significativas na tensão, ajusta-se a temperatura do substrato (controlando a corrente elétrica). Aqui começa o tempo de crescimento propriamente dito.

5.1 Métodos de ativação dos gases

Existe várias possibilidades de ativação desses gases tais como filamento quente, laser térmico, plasma de radiofrequência e micro-ondas, jato de plasma com corrente contínua e tocha de oxigênio-acetileno. Neste trabalho iremos fazer uso do filamento quente como fonte de ativação.

5.2 Filamento quente

O papel fundamental do filamento é fornecer energia suficiente para ocorrer à dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico. Em altas pressões ocorre a dissociação do hidrogênio nas proximidades do filamento enquanto a baixas pressões a superfície do filamento age como catalisador para a adsorção do hidrogênio molecular e desorção do hidrogênio atômico. Além da função principal do filamento, estudos mostraram que o tungstênio reage com o metano e sofre uma carbetação resultando assim no consumo de carbono e tempo elevado para estabilização do processo de deposição. Esse consumo por parte do filamento gera na superfície um carbeto de tungstênio (WC), aumentando assim a quantidade de carga que pode fluir pelos filamentos e fornecer uma energia maior para o sistema. Um esquema do posicionamento dos filamentos e um modelo do reator CVD são mostrados na figura 04.

Os processos químicos e físicos complexos envolvidos durante uma deposição por CVD do diamante compreendem várias características diferentes, mas inter-relacionadas. Os processos gasosos ocorrem primeiro, dentro da câmara, antes de se difundirem em direção à superfície do substrato. Eles passam através de uma região de ativação, a qual proporciona energia para as espécies gasosas. Essa ativação causa a quebra das moléculas em radicais reativos e átomos, cria íons e elétrons e aquece o gás até uma temperatura de aproximadamente 2200 K. Tais radicais continuam a se misturar e sofrem um conjunto complexo de reações químicas até que eles se choquem com a superfície do substrato. Neste ponto, as espécies podem ambas, acumular-se em uma camada concentrada e reagir com a superfície, se dissolver voltando para a fase de gás ou difundir ao redor da superfície até uma reação apropriada ocorrer. Quando uma

reação ocorre, uma possível consequência se todas as condições forem convenientes, é a formação do diamante. Figura 03

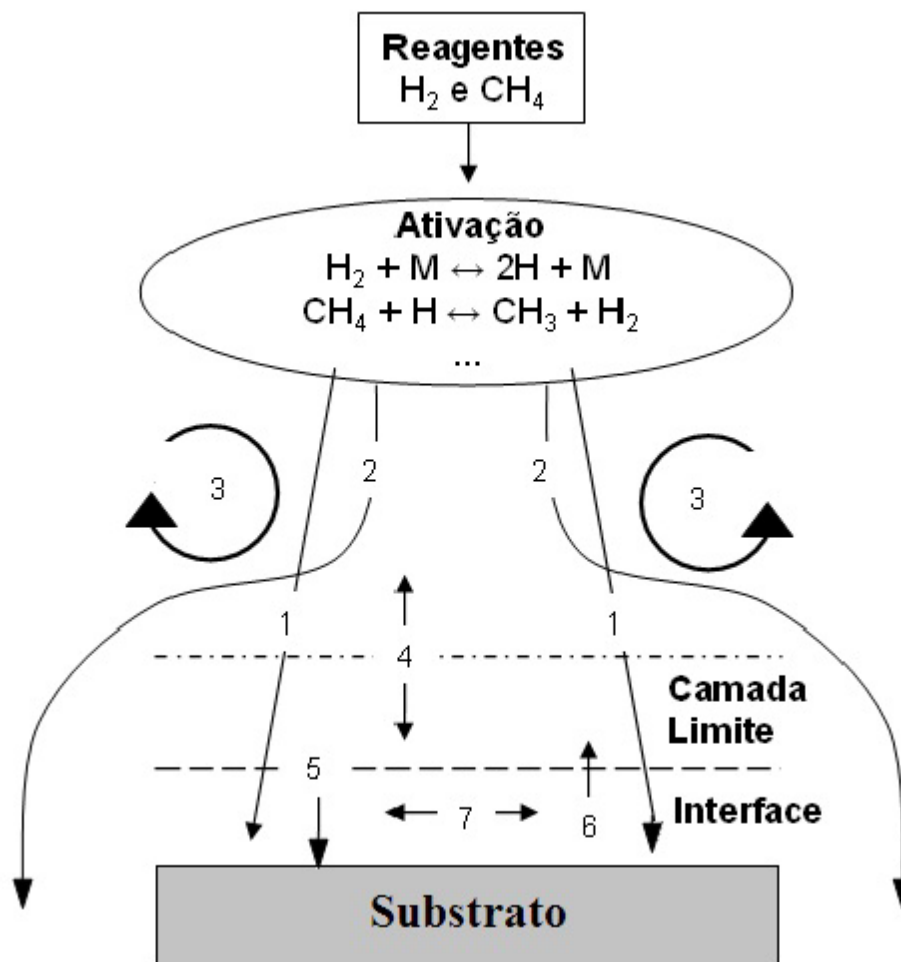


Fig.03 Fenômenos que ocorrem durante o crescimento do diamante:
(1) Difusão;(2)Fluxo Laminar; (3) Conveccão Natural; (4) Difusão através da camada limite;(5) Adsorção; (6) Dessorção e (7) Difusão na superfcie.

6 Procedimento experimental

O substrato utilizado para a realização deste trabalho foi o Silício (Si) com a orientação (100) tipo *p* com dimensões de 1x1 cm. Os substratos foram limpos através de um processo químico que consiste em remover as impurezas contidas na superfície do Si. Os substratos foram preparados para a deposição do filme de diamante micro cristalinos por sementeira com pó de diamante (com granulometria de 0,50 μ m) suspenso em hexano, por um tempo de 15 minutos.. Os filmes de diamantes foram depositados utilizando a técnica CVD em um reator de filamento quente, ilustrado na Figura 04.

Para a deposição, foi utilizado o método de crescimento CVD por filamento quente (HFCVD), que consiste de uma câmara de vácuo bombeada continuamente através de uma bomba de vácuo, enquanto os gases são medidos em taxas controladas, sendo que neste trabalho foi utilizada uma mistura gasosa constituída de 99% de H₂ e 1% de CH₄, em um fluxo total de 100sccm (centímetro cúbico por minuto - "standard centimetercubic minute"). A temperatura e a pressão foram mantidas em 830°C e 40 Torr, respectivamente. O filamento utilizado (tungstênio) é feito de um metal que é capaz de resistir às condições internas do reator e sofrer poucas reações com o processo de gás. O tungstênio é freqüentemente utilizado, embora ele reaja com os gases contendo carbono e carbonize para formar o metal carbetto. A distância entre os filamentos e o substrato foi de 5mm.

Para a dopagem, surgiu à necessidade de uma linha adicional de H₂ passando em um borbulhador contendo uma solução de 500ppm nicotinamida, o qual é arrastado até a entrada dos gases no reator como esta especificada na figura 02, que no desenho esta sendo mostrada a solução H₂ + B₂O₃ + CH₃OH. O fluxo do composto para dentro do reator foi controlado através de um rotâmetro que foi mantido a 35 sccm, a pressão do H₂ no borbulhador foi mantida a 750 Torr e a temperatura em 30°C.

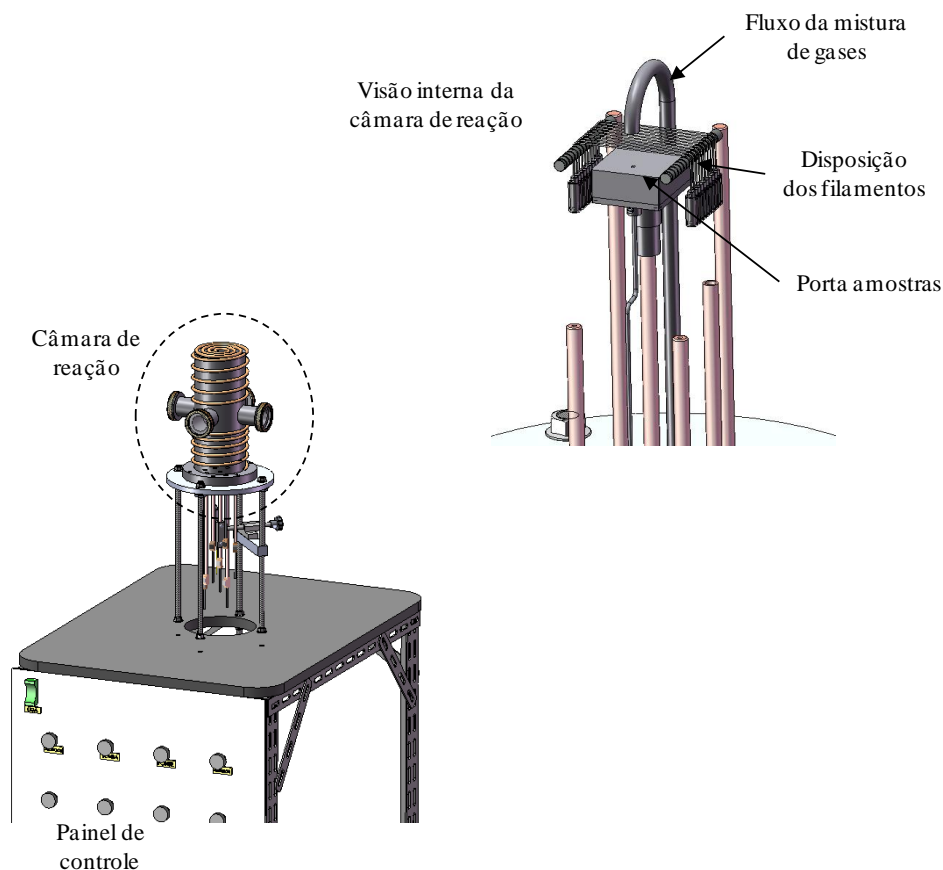


Figura 04 – Esquema de filamento quente e câmara do reator CVD

Nas amostras A, B e C foi utilizado o procedimento de limpeza num solução piranha (I) e feito o seeding utilizando a técnica de ranhuras com pó de diamante (0,5 μm) suspenso em hexano no ultrassom por 15 minutos. Nas amostras C e D a limpeza foi na solução de BOE (II) e o seeding aplicado nas amostras foi na solução KCl.

I) solução tipo piranha

Numa lamina de silício tipo n(100) de resistividade 0,01 -0,02 $\Omega\text{-cm}$ foram obtidas amostras de 10 x 10 mm. O processo de limpeza nessas amostras foi executado na solução piranha, que consiste em acomodá-las em um porta amostras de teflon, deixá-las por 10 minutos na solução de 100 ml de ácido sulfúrico com 50 ml de hidróxido de hidrogênio e lavá-las em água deionizada, em seguida aplica-se um banho de HF 1:1; HF 1:10 e água deionizada, as amostras passam por 30 segundos em cada béquer, e depois secas com gás de nitrogênio individualmente.

Para facilitar significativamente a taxa de nucleação do filme, pois os radicais ativados na fase vapor reagem ao encontrarem as incrustações na superfície do silício,

dando início à formação dos primeiros cristais as amostras foram submetidas ao processo de ranhuras com pó de diamante suspenso em hexano (seeding), onde permaneceram no ultra - som por 15 minutos, este processo é feito uma amostra de cada vez.

II) solução tipo BOE

Neste grupo de amostras foi executada a limpeza na solução de BOE. Em um vidro de petri acrescentar aproximadamente 10 amostras e deixá-las por 2 minutos, em seguida deve-se lavá-las em água deionizada individualmente e secas em nitrogênio. O processo de semeadura (seeding) começa colocando as amostras num vidro de petri com solução PDDA por 30 minutos , lavá-las em água deionizada, em seguida num vidro de petri contendo uma solução de KCl emergir as amostras por 10 minutos e lavá-las em água deionizada e secá-las com nitrogênio.

7 Resultados e Discussões

Na tabela abaixo apresentamos os parâmetros experimentais utilizados.

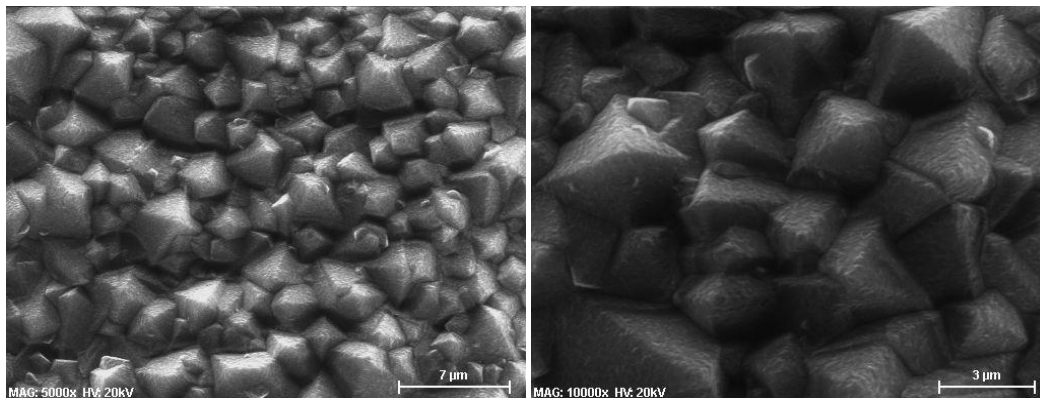
Caracterização das amostras

Amostras	Tempo de Crescimento Horas	CH ₄ %	H ₂ %	Pressão (torr)	Temperatura (° C)	Nº de Filamentos Ø 125µm	Temp.do Banho °C	Arraste N ₂	Limpeza H ₂ Horas
A	16	99	1	40	830	5	33	c/arraste	0:10
B	16	99	1	40	830	5	33	C/arraste	0:10
C	16	99	1	40	830	5	33	C/arraste	6:00
D	03	99	1	40	830	5	33	S/arraste	0:10
E	6.3	99	1	40	830	5	33	C/arraste	0:10

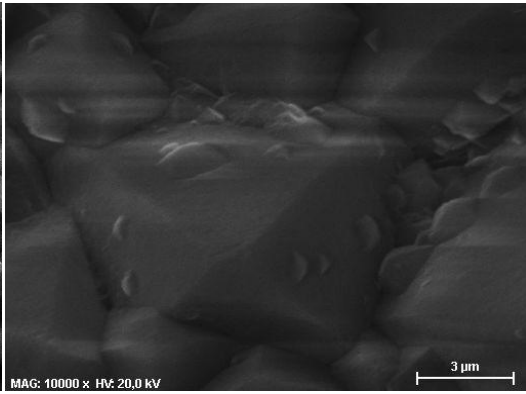
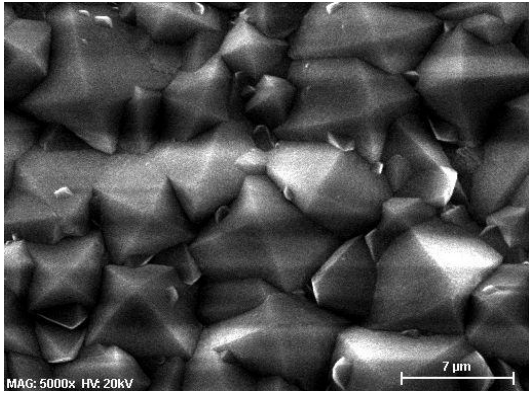
7.1 Caracterização através de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio eletrônico de varredura conhecido como MEV é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. As imagens fornecidas possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação de energia emitida pelos elétrons. O princípio do funcionamento consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento de tungstênio (eletrodo negativo) mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 e 30 KV. Essa variação de voltagem permite a aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo negativo. A correção do percurso dos feixes é realizado pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva e ajusta o foco ao eletrodo, os elétrons capturados por um detector cuja resposta modula o brilho de um tubo de raios catódicos, e que é varrido em sincronismo com um feixe eletrônico. A cada ponto da amostra corresponde um ponto da tela, e nele é mapeada a resposta do objeto ao feixe de excitação. O aumento é obtido pela relação entre a área varrida sobre a amostra e a área da tela do tubo.[7]

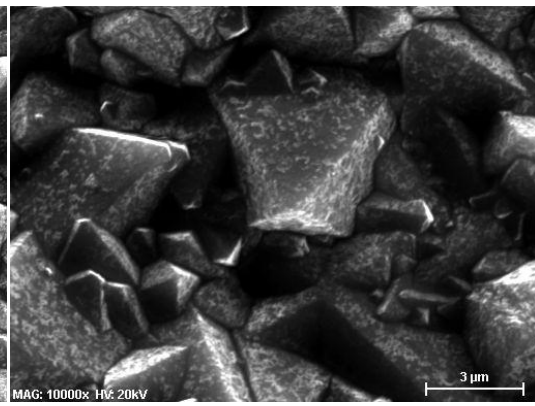
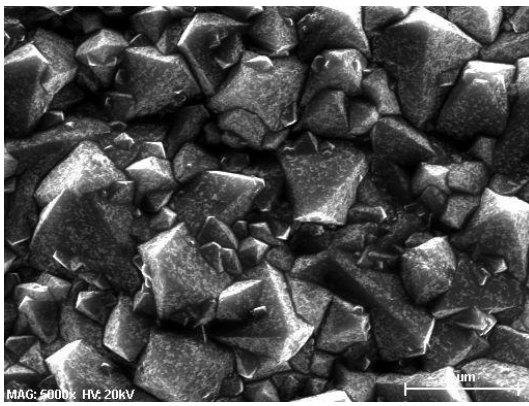
Amostra A



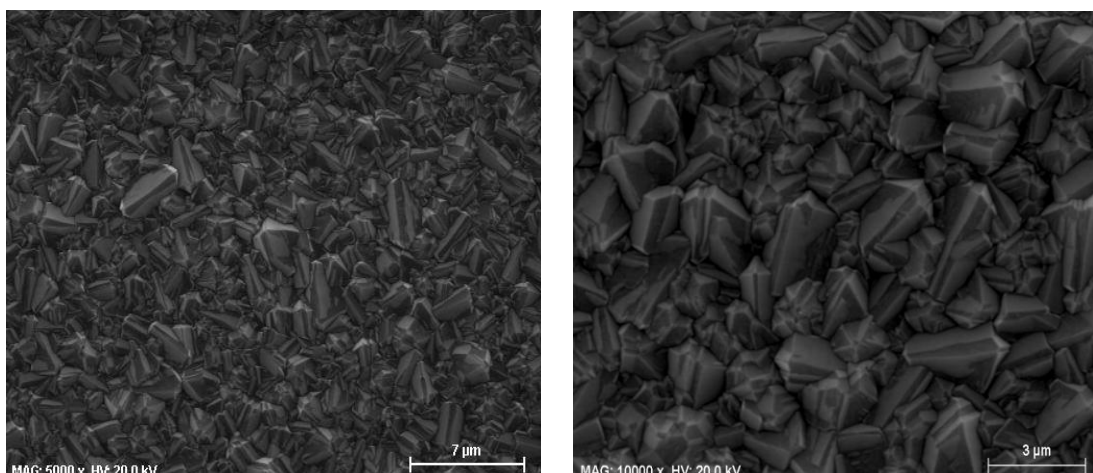
Amostra B



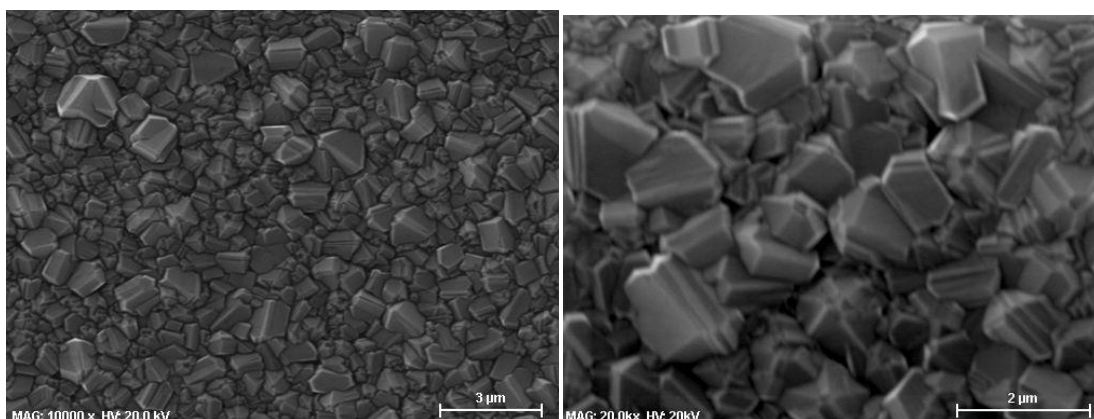
Amostra C



Amostra D



Amostra E



8. CONSIDERAÇÕES FINAIS.

Em paralelo a pesquisa de crescimento de diamante dopado também participei da montagem de um reator de fluxo eletroquímico e do estudo de crescimento de diamante com vapor de hexano. Estes resultados estão sendo analisado e farão parte do próximo relatório.

I – montagem do reator:

O projeto do reator eletroquímico de fluxo ascendente esta na figura 05 com capacidade volumétrica de aproximadamente 2,5 litros, contendo um rotâmetro de fluxo de ate 300 litros/hora para controle de vazão, um controlador de temperatura que consiste de uma serpentina contendo água de onde se controla a temperatura; que fica submersa no reservatório do reator, o suprimento energético é proveniente de uma fonte de corrente de 5 amperes (A) e com tensão de 30 volts (V), em reator eletroquímico que prevê a utilização de quatro anodos tipo Ti/DDB e quatro catodo tipo inox, figura 06.

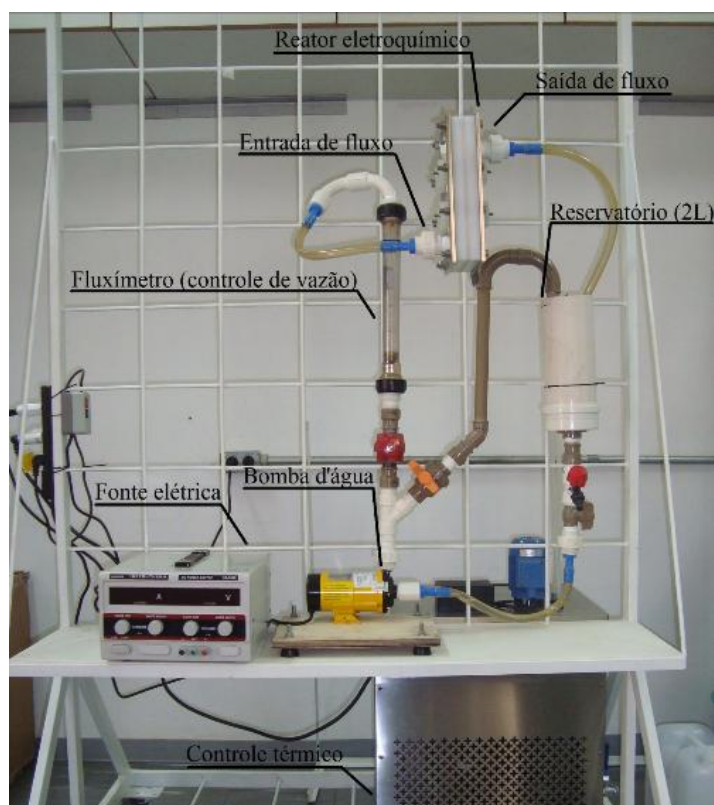


Figura 05 :Reator de fluxo eletroquímico montado

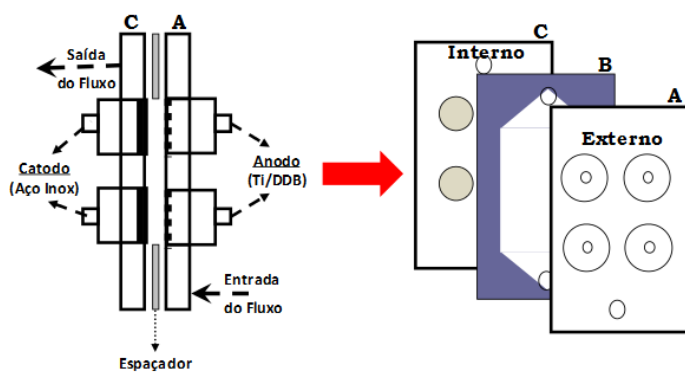


Figura 06:Modelo do reator desenvolvido em vistas laterais e parciais respectivamente

II - Crescimento de diamante com vapor de hexano.

Crescimento de diamante tendo como fonte de carbono o vapor de hexano (C_6H_{14}). O reator tipo HFCVD consiste na deposição de gases num substrato, o processo se passa com porcentagem controlada de hidrogênio e de outro gás contendo a fonte de carbono, normalmente usado o metanol CH_3OH , no intuito de tornar o crescimento de diamante mais barato e com característica diferente o estudo deste experimento consiste em verificar qual a quantidade de fluxo do vapor do hexano para se ter uma boa formação de diamante num substrato de silício. A técnica a ser utilizada consiste num controlador de temperatura contendo um cilindro para o hexano. O fluxo é controlado pelo rotâmetro. A pesquisa irá ser desenvolvida nas variações do fluxo e temperatura.

9 - Referências bibliográficas

- 1 - DAVIS, R. F. Diamond Films and Coatings: Development, Properties and Applications. New Jersey: Noyes Publications, 1993.
- 2 - SPEAR, K.; DISMUKES, J. Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology. New York: Wiley, 1994.
- 3 - SPITSYN, B. V.; BOUILOV, L. L.; DERYAGIN, B. V. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces. Journal of Crystal Growth, v. 52, p. 519, 1981.
- 4 - MATSUMOTO, S.; MATSUI, Y. Electron-microscopic observation of diamond particles grown from the vapor-phase. Journal of Materials Science, v. 18, p. 785, 1983.
MATSUMOTO, S.; SATO, Y.; TSUTSUMI, M.; SETAKA, N. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. Journal of Materials Science, v. 17, p. 3106, 1982.
- 5 - GRACIO, J. J.; FAN, Q. H.; MADALENO, J. C. Diamond growth by chemical vapour deposition. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 43, p. 1{22, 2010.
- 6 - Dissertação de Mestrado: Estudo das propriedades elétricas dos filmes de diamante dopado com boro – Jackson Ribeiro de Oliveira – 2012
- 7 - CALLISTER, Ciência e engenharia dos materiais, Edição 7, Rio de Janeiro, LTC.

