

# **EFEITO DA INSERÇÃO DO GÁS NITROGÊNIO NA ATMOSFERA DE CRESCIMENTO DE FILMES DE DIAMANTE NANOCRISTALINO OBTIDOS SOBRE SUBSTRATOS DE TITÂNIO PURO**

**Neila de Almeida Braga**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – LAS-INPE – Brasil  
[neila@las.inpe.br](mailto:neila@las.inpe.br)

**João Henrique do Prado**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – LAS-INPE – Brasil  
[Jhrick\\_91@hotmail.com](mailto:Jhrick_91@hotmail.com)

**Neidênei Gomes Ferreira**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – LAS-INPE – Brasil  
[neidenei@las.inpe.br](mailto:neidenei@las.inpe.br)

**Maurício Ribeiro Baldan**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – LAS-INPE – Brasil  
[baldan@las.inpe.br](mailto:baldan@las.inpe.br)

**Vladimir Jesus Trava-Airoldi**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – LAS-INPE – Brasil  
[vladimir@las.inpe.br](mailto:vladimir@las.inpe.br)

**Resumo:** Neste trabalho, filmes de diamante nanocristalino dopados com nitrogênio (DNN) crescidos sobre substratos de titânio (Ti) puro foram obtidos e caracterizados morfológica e estruturalmente. A técnica utilizada para a deposição dos filmes foi a da deposição química a partir da fase de vapor assistida por filamento quente. As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia de espalhamento Raman. Estas análises em conjunto evidenciaram a formação dos filmes DNN, caracterizados pela predominância da morfologia tipo “couve-flor”.

**Keywords:** diamante nanocristalino, nitrogênio, titânio.

## **1 Introdução**

Nas últimas seis décadas, o diamante tem sido um material extensivamente pesquisado devido às suas excelentes propriedades ópticas, elétricas, térmicas e mecânicas [1]. Estas propriedades abriram campo para a aplicação deste material nos mais variados campos tecnológicos. A partir dos

anos 90, o estudo do diamante nanocristalino (DNC), tem se intensificado, devido às excepcionais propriedades ópticas, elétricas e mecânicas deste novo material [2-5], as quais surgem da formação de seus grãos em escala nanométrica.

Um das técnicas mais difundidas para a produção de filmes de diamante micro e nanocristalinos tem sido a da deposição química a partir da fase gasosa (CVD, do inglês) [6]. Nesta técnica, o crescimento de diamante é estabelecido a partir da composição e da ativação dos gases presentes na atmosfera dos reatores e dos processos que ocorrem na superfície dos substratos. Tais processos são extremamente dependentes das condições experimentais e fatores como a temperatura na superfície dos substratos, a pressão total dos gases dentro dos reatores, entre outros, são determinantes do tipo e propriedades do diamante obtido durante o processo de crescimento.

As impurezas presentes no ambiente de crescimento afetam de várias formas o crescimento, a cristalinidade e conseqüentemente as propriedades dos filmes de diamante. Os principais dopantes inseridos na atmosfera reacional CVD são o boro, o fósforo e o nitrogênio. Dentre estes, o menos explorado na literatura tem sido o nitrogênio, devido a dificuldades existentes na obtenção destes filmes. O principal substrato utilizado para a deposição de filmes de diamante nanocristalino dopados com nitrogênio (DNN) tem sido o silício [7,8]. Não há trabalho na literatura explorando o crescimento destes filmes em substratos de titânio (Ti). Neste trabalho, Os filmes obtidos pela inserção do gás nitrogênio como dopante na atmosfera reacional de um ambiente de crescimento de diamante CVD são estudados morfológica e estruturalmente. O substrato utilizado é o Ti puro, o que abre campo para uma maior aplicabilidade tecnológica destes filmes devido às excelentes propriedades físico-químicas e mecânicas do Ti.

## **2 Parte experimental**

Os substratos utilizados neste trabalho consistem em chapas de Ti nas dimensões 25 x 25 mm. Os filmes de diamante foram crescidos utilizando a técnica CVD em reator assistido por filamento quente (HFCVD, do inglês). As condições de crescimento utilizadas foram: concentração dos gases: (CH<sub>4</sub>: 1,5 sccm, Ar: 80 sccm, H<sub>2</sub>: 17,5 sccm e N<sub>2</sub>: 0 a 2 sccm), pressão total dos gases: 30 Torr, tempo: 6h e temperatura: 650 °C. Para melhorar a aderência dos filmes, foi realizado um pré-tratamento da superfície do Ti, o qual consistiu em uma incisão mecânica por jateamento com pérolas de vidro, cujo objetivo principal foi aumentar a rugosidade da superfície e conseqüentemente a ancoragem mecânica do filme na referida superfície. Na seqüência, a superfície

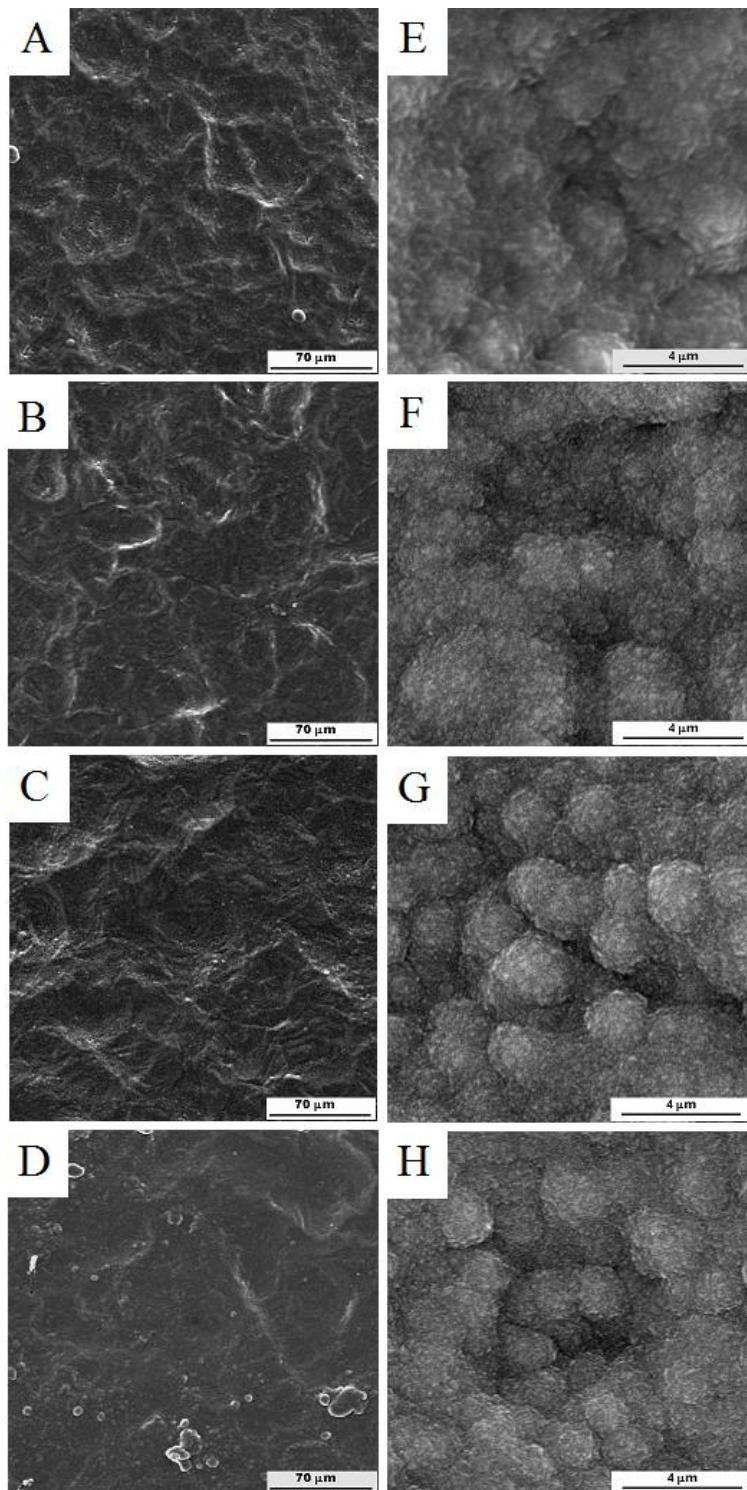
foi limpa com acetona em banho de ultrassom e preparada para o crescimento por sementeira com pó de diamante (0,25  $\mu\text{m}$ ) suspenso em hexano por 1h. A distância entre o filamento e o substrato foi mantida em 6 mm.

Para estudar a morfologia dos filmes DNN foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um microscópio da marca JEOL, modelo JSM 5310. A qualidade do filme foi observada por espectroscopia Raman, pelo uso de um microscópio Renishaw 2000 trabalhando com um laser de argônio (514,5 nm). Através da difração de Raios- X foi possível observar as fases do diamante e do Ti, bem como a incorporação do nitrogênio.

### **3 Resultados e Discussões**

O estudo da morfologia dos filmes DNN foi realizado através da análise de micrografias obtidas via MEV. As imagens são apresentadas na Figura 1 e referem-se aos filmes DNN com as seguintes dopagens: Figura 1- a e e (0 sccm de  $\text{N}_2$ ), b e f (1,0 sccm de  $\text{N}_2$ ), c e g (1,5 sccm de  $\text{N}_2$ ) e d e h (2,0 sccm de  $\text{N}_2$ ). Para todas as amostras crescidas é verificada uma cobertura total dos filmes DNN ao longo de toda a superfície da amostra (Figuras 1- a, b, c e d). A magnitude destas imagens permite a visualização de uma área da amostra de aproximadamente 1,25  $\text{mm}^2$ . Imagens desta magnitude foram feitas ao longo de toda a superfície das referidas amostras e em todas elas foi possível verificar a inexistência de rachaduras e delaminações.

É bem conhecido que o crescimento de diamante sobre substratos de Ti apresenta problemas relacionados com a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do Ti e do diamante. Tal diferença neste coeficiente propicia a formação de uma tensão resultante do mau ajuste dos parâmetros de rede durante o resfriamento das amostras já crescidas [9]. A principal consequência é a formação de tensões tais que em sua maior extensão geram rachaduras e delaminações comprometendo a aderência dos filmes. Existem outros fatores que comprometem a aderência dos filmes de diamante sobre substratos de Ti, os quais estão relacionados com a formação de fases intermediárias como o hidreto e carbeto de titânio [10]. Neste sentido, as condições experimentais para a obtenção de filmes DNN devem ser estudadas de maneira à minimizar os efeitos causados tanto pela diferença nos coeficientes de expansão térmica, como pela formação das fases intermediárias.



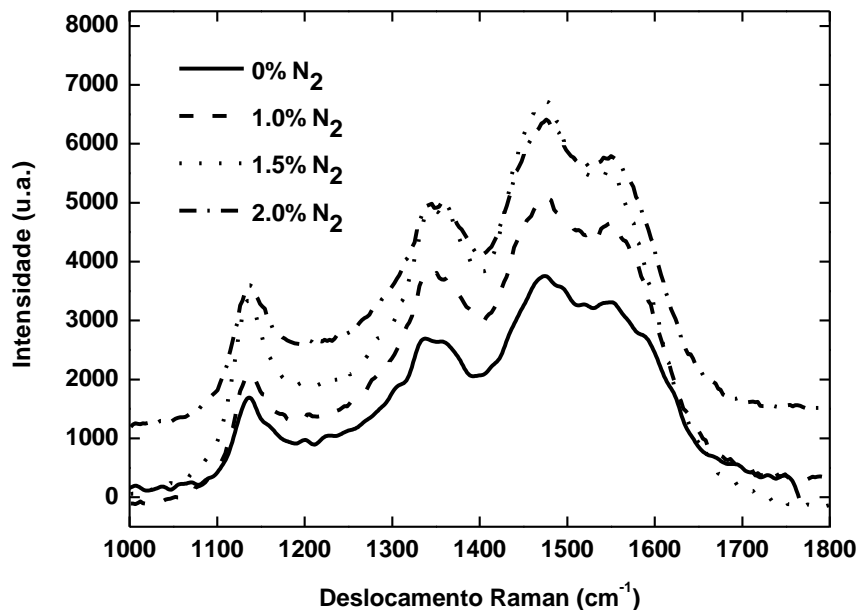
**Figura 1: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de titânio revestidas com filmes de diamante dopado com nitrogênio (DNN). A e E: 0 sccm de N<sub>2</sub>; B e F: 1,0 sccm de N<sub>2</sub>; C e G: 1,5 sccm de N<sub>2</sub>; D e H: 2,0 sccm de N<sub>2</sub>.**

Não obstante ao já discutido para a aderência de filmes de diamante depositados sobre substratos de Ti, é importante também ressaltar que outro desafio explorado neste trabalho é o crescimento de diamante em grandes áreas. Em se tratando de pesquisa fundamental, onde o número de experimentos é muito grande, tem-se que o crescimento geralmente se dá em amostras pequenas.

Neste trabalho, as amostras crescidas representam cerca de 2 a 3 vezes o tamanho das amostras crescidas em outros trabalhos. Neste caso, os parâmetros experimentais devem ser bem estudados a fim de propiciar uma taxa de nucleação e crescimento de diamante uniforme ao longo de toda a extensão da amostra. Parâmetros experimentais como uma distribuição homogênea da temperatura ao longo de toda a superfície da amostra, entre outros, tornam-se peremptórios. Neste trabalho, os parâmetros foram extensamente estudados de forma que foram obtidos filmes completamente fechados e homogêneos sem a presença de delaminações ou rachaduras conforme verificado nas imagens da Figuras 1- a, b, c e d.

O aspecto morfológico dominante apresentado pelas amostras obtidas neste trabalho é a formação de aglomerados de uma estrutura fina tipo “bola”. Estes aglomerados freqüentemente denominados na literatura como estrutura tipo “couve-flor” são formados por cristalitos nanométricos com uma textura fina, a qual sugere um processo de nucleação secundária ou renucleação [11]. Outro aspecto importante é o fato destes filmes mostrarem uma pequena variação na morfologia superficial com o aumento do nível de dopagem pela diminuição do tamanho dos grãos. Este comportamento corrobora com os resultados observados por outros pesquisadores apresentados na literatura para filmes DNN depositados sobre substratos de silício. Não há na literatura vigente trabalhos que explorem a obtenção e caracterização de filmes DNN depositados sobre substratos de titânio. A deposição de filmes DNN nestes substratos amplia o leque de aplicações tecnológicas dos materiais obtidos, uma vez que o titânio é um substrato mais resistente mecanicamente do que o silício, além de economicamente mais viável.

Com a finalidade de analisar a composição e a qualidade dos filmes DNN, os espectros Raman das referidas amostras foram coletados e estão apresentados na Figura 2. De maneira geral, as amostras apresentaram o mesmo padrão de espectro Raman, o qual pode ser descrito como um padrão característico de diamante nanocristalino. Pode-se verificar para todas as amostras a presença do pico Raman na região de  $1332\text{ cm}^{-1}$  correspondendo à primeira vibração do fônon do diamante [12], o pico em  $1350\text{ cm}^{-1}$  (banda D) e o pico G centrado em  $1590\text{ cm}^{-1}$  [13]. Os picos presentes nas regiões de  $1140\text{ cm}^{-1}$  e  $1470\text{ cm}^{-1}$  também aparecem e são atribuídos à presença do *t*-poliacetileno, um composto polimérico formado nos contornos dos grãos dos filmes nanocristalinos [14]. Os espectros Raman das amostras DNN mostram não haver correlação entre a dopagem com nitrogênio e o sinal Raman em si nas condições experimentais empregadas neste trabalho, predominando aqueles referentes às vibrações da estrutura nanodiamante.

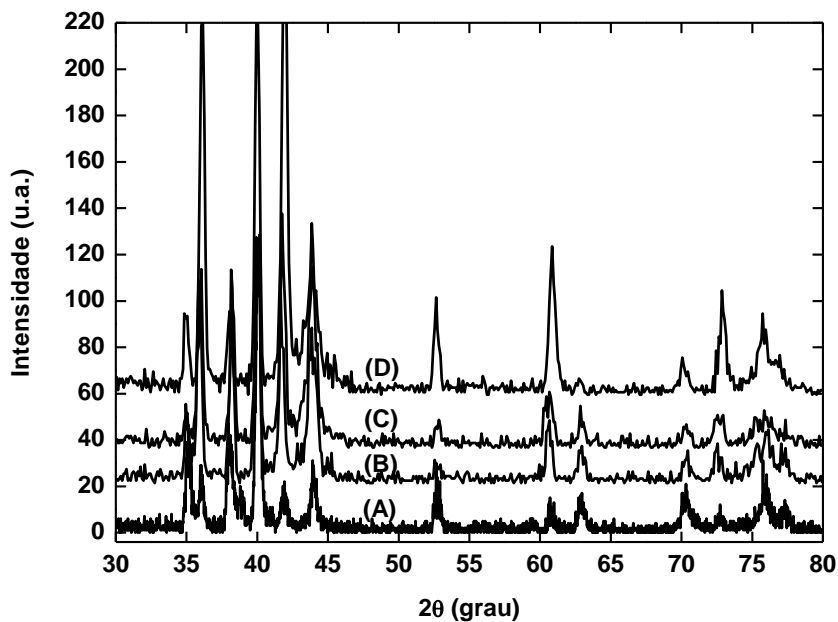


**Figura 2: Espectros de espalhamento Raman das amostras de titânio revestidas com filmes de diamante dopado com nitrogênio (DNN).**

A técnica da difração de raios X permite que se obtenham informações de todo o conjunto do material obtido pelo crescimento de filmes NDD nos substratos de Ti, isto porque dependendo da intensidade de penetração destes raios, os mesmos podem interagir com os planos de difração tanto do substrato como do filme e ainda no caso do titânio com as fases intermediárias formadas durante o processo de crescimento [10]. Neste contexto, a composição das fases presentes no sistema Ti(substrato)/Fases Intermediárias/DNN(filme) foram obtidas por difratogramas de Raios X, os quais foram coletados num ângulo de incidência de  $1^\circ$  ao longo da faixa de  $30^\circ$  a  $80^\circ$ . Estes difratogramas estão apresentados na Figura 3.

Assim, pode-se verificar a presença nos difratogramas, das fases relacionadas com o substrato de Ti, as quais são:  $2\theta$  [38 (002), 40 (101), 53 (102), 63 (110), 70 (103)]. As fases relacionadas ao carbeto de titânio (TiC) são verificadas para os ângulos de  $2\theta$  [36 (111), 42 (200), 61 (220), 72,5 (311)]. As fases relacionadas com a formação de nitreto de titânio (TiN) surgem em  $2\theta$  [60,6 (220) e 76,6 (222)]. A fase hidreto de titânio (TiH<sub>2</sub>) aparece pela formação de um único pico de difração localizado em  $2\theta$  [35 (111)]. Por fim as fases de carbono diamante estão presentes em  $2\theta$  [44 (111) e 75 (220)].

As diferentes fases presentes nos difratogramas de raios X das amostras apresentadas neste trabalho são resultado das características químicas do Ti. A alta reatividade deste metal propicia a fácil reação do mesmo com os gases presentes na atmosfera reacional do ambiente de crescimento em reator CVD possibilitando a formação das fases intermediárias  $\text{TiH}_2$ ,  $\text{TiC}$  e  $\text{TiN}$ . Pode-se então inferir que o processo de crescimento de filmes de diamante sobre a superfície de Ti se dá em ambiente caracterizado pela competição entre o Ti e o crescimento de diamante em si, pelas espécies gasosas reagentes.



**Figura 3: Difratogramas de raios X obtidos para as amostras de titânio revestidas com filmes de diamante dopado com nitrogênio nas concentrações: (A) 0%  $\text{N}_2$ , (B) 1,0%  $\text{N}_2$ , (C) 1,5%  $\text{N}_2$  e (D) 2,0%  $\text{N}_2$ .**

#### 4 Conclusões

Pela inserção do gás nitrogênio na atmosfera de crescimento de diamante nanocrystalino foi possível obter-se filmes caracterizados pela diminuição do tamanho do grão, com predominância da morfologia tipo “couve-flor”. O crescimento destes filmes deu-se em amostras significativamente maiores do que as usuais com boa ancoragem mecânica, sem a presença de rachaduras e delaminações. Os resultados apresentados neste trabalho abrem campo para a pesquisa de materiais tecnológicos caracterizados pela formação de filmes de diamante dopados com nitrogênio sobre substratos de titânio.

## 5 Referencias

- [1] Davis R.F., "Diamond films and coatings: development, properties and applications", USA: Noyes Publications, 422 p, 1993.
- [2] Williams O.A., Nesladek M., Daenen M., Michaelson S., Hoffman A., Osawa E., Haenen K., e Jackman R.B., "Growth, electronic properties and applications of nanodiamond", *Diamond and Related Materials*, Vol. 17, pp. 1080-1088 (2008).
- [3] Almeida E.C., Azevedo A.F., Baldan M.R., Braga N.A., Rosolen J.M., Ferreira N.G., "Nanocrystalline diamond/carbon felt as a novel composite for electrochemical storage energy in capacitor ", *Chemical Physics Letter* Vol. 438, pp. 47-52, 2007.
- [4] Braga, N.A., Cairo, C.A.A., Matsushima, J. T., Baldan, M.R., Ferreira, N.G.. "Diamond/porous titanium three-dimensional hybrid electrodes" *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 14, pp. 313-321, 2010.
- [5] May P.W., Mankelevich Yu.A., "Microcrystalline, nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: Experiment and Modeling of the factors controlling growth rate, nucleation and crystal size", *Journal of Applied Physics*, Vol. 101, pp. 1-9, 2007.
- [6] Gicquel A., Hassouni K., Silva F. e Achard J., "CVD diamond films: from growth to applications", *Current Applied Physics*, Vol.1, pp.479-496, 2001.
- [7] Liang Q., Harrison J.G. e Vohra Y.K. "Modeling of nitrogen/diborane/methane/hydrogen plasma for nanocrystalline diamond growth: Comparison with experimental data", *Diamond and Related Materials*, Vol. 17, pp. 2067-2070, 2008.
- [8] Tang C.J., Neves A.J., Pereira S., Fernandes A.J.S., Grácio J. e Carmo M.C., "Effect of nitrogen and oxygen addition on morphology and texture of diamond films (from polycrystalline to nanocrystalline)", *Diamond and Related Materials*, Vol. 17, pp. 72-78, 2008.
- [9] Braga, N.A., Cairo, C.A.A., Almeida, E.C., Baldan, M.R., Ferreira, N.G. "Temperature influence on the interlayer and surface morphology of diamond coating on 3D porous titanium substrates". *Diamond and Related Materials*, Vol. 18, pp. 1065-1069, 2009.
- [10] Braga, N.A., Cairo, C.A.A., Almeida, E.C., Baldan, M.R., Ferreira, N.G., "From micro to nanocrystalline transition in the diamond formation on porous pure titanium". *Diamond and Related Materials*, Vol. 17, pp. 1891-1896, 2008.
- [11] Askari S.J. e Lu F., "Characteristics of a well-adherent nanocrystalline diamond thin film grown on titanium in Ar/CH<sub>4</sub> microwave CVD plasma", *Vacuum*, Vol. 82, pp. 673-677, 2008.
- [12] Knight D.S. e White W.B., "Characterization of diamond films by Raman spectroscopy", *Journal of Material Reserch*, Vol. 4, pp. 385-393, 1989.
- [13] Chu P.K., Li L., "Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 96, pp. 253-277, 2006.
- [14] Ferrari A.C. e Robert J., "Origin of the 1150-cm<sup>-1</sup> Raman mode in nanocrystalline diamond", *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, Vol. 63, pp. 121405-08, 2001.