

Síntesi de diamant en capa prima

Joan Cifre i Bauzá *

Departament de Física Aplicada i Electrònica. Universitat de Barcelona

Introducció

En els últims anys, el diamant ha esdevingut un dels materials amb més interès en el camp de la ciència i la tecnologia de materials. Les seves propietats, juntament amb el desenvolupament de les tècniques de dipòsit a baixa pressió, fan del diamant un material idoni per a aplicacions en àmbits tan diversos com són l'electrònica, l'òptica, la mecànica o la biotecnologia, per citar-ne només alguns.

El diamant és el material més dur conegut, amb mòduls d'elasticitat elevats i baix coeficient de fregament. Té una alta conductivitat tèrmica i és estable a altes temperatures. És resistent als atacs químics amb àcids i a la radiació. Quant a les propietats òptiques; és transparent en el visible i l'infraroig. Per a aplicacions elèctriques i electròniques, el diamant és un aïllador, però dopat presenta bones propietats semiconductores.

La història de la síntesi del diamant artificial comença al segle XVII amb les primeres investigacions sobre la seva composició. En 1675 Newton va arribar a la conclusió, comparant la refracció de la llum en diamant i en líquids combustibles, que aquest havia de ser combustible. En el mateix segle, experiments de Robert Boyle, i de la acadèmia de Florència ho demostraren. Ja en el segle XVIII, es realitzaren nombrosos experiments que evidenciaren que el diamant estava format per carboni. Entre ells, el de Jean-François Clouet i H. Guillon, consistent a fabricar acer partint de ferro pur i diamant. El carboni és un element essencial en la composició de l'acer, i només el podia aportar la combustió del diamant.

Durant el segle XIX foren molts els qui asseguraven haver sintetitzat diamant, però estudis posteriors han demostrat que el material obtingut no podia ser diamant. L'impuls en el camp de la síntesi artificial de diamant, l'aportaren ja en aquest segle els estudis termodinàmics de les condicions d'estabilitat de les diferents fases del carboni. Leipunskii, de la Unió Soviètica va establir les condicions en què la fase més estable del carboni és el diamant. Per convertir grafit en diamant, es necessiten pressions de l'ordre de 55.000 atmosferes i temperatures superiors a 2.000°C. Un cop superats

els problemes tècnics derivats de les altres pressions, els primers diamants artificials s'aconseguien als anys cinquanta, en laboratoris americans i soviètics.

La primera referència d'obtenció de diamants a baixa pressió és de l'any 1911. W. Bowlton va intentar obtenir cristalls descomponent acetilè en presència de vapor de mercuri a 100°C. Però no va ser fins als anys cinquanta quan es van començar a fer estudis sistemàtics sobre les tècniques de dipòsit a baixa pressió, i fins ben entrada la dècada dels setanta no es va aconseguir augmentar la velocitat de dipòsit, que fins aleshores no passava d'amgstrons per hora, i evitar la presència de grafit a les capes. Actualment són molts els laboratoris que, arreu del món, fan estudis sobre aquest tema, tant en recerca bàsica, com en les moltes aplicacions que pot tenir el diamant per les seves propietats úniques.

El diamant és una forma cristal·lina del carboni. La cella elemental està formada per la superposició de dues cel·les cúbiques centrades a les cares (*fcc*), una d'elles desplaçada respecte l'altra un quart de la diagonal del cub. Cada carboni té coordinació tetraèdrica i forma forts enllaços σ amb els veïns a través d'orbitals atòmics híbrids sp^3 . Conseqüència dels enllaços covalents que formen la xarxa cristal·lina del diamant, són les seves propietats de duresa i elasticitat.

Sistemes de dipòsit

En l'obtenció de diamants per mètodes d'alta pressió, s'assoleixen les condicions termodinàmiques en les quals el diamant és la fase estable del carboni. En condicions d'alta temperatura i pressió el grafit és descomposat, i els àtoms de carboni, en presència d'un catalitzador metàl·lic cristal·litzen en forma de diamant. Es produeix el pas de la fase grafit —menys densa— a la fase diamant —més densa.

En els sistemes de baixa pressió, en canvi, el diamant es forma en condicions de metaestabilitat, en regions on la fase estable del carboni és el grafit. Amb aquests mètodes s'obtenen cristalls aïllats o pel·lícules policristal·lines, sobre una gran varietat de substrats, encara que el dominant és el silici monocristallí. Altres materials emprats són: *Si*, *Ta*, *Mo*, *W*, *SiC*, *WC*, *SiO₂*, i diamant.

Els sistemes d'obtenció de diamant fan servir tècniques de dipòsit químic en fase vapor. Tots els sistemes de dipòsit tenen en comú la utilització de precur-

* Joan Cifre (Pollensa, Mallorca;1965) és llicenciat en Física (1989) per la Universitat de Barcelona. Actualment és estudiant de tercer cicle del Departament de Física Aplicada i Electrònica.

sors orgànics, principalment hidrocarburs, en mescles gasoses amb alt contingut d'hidrogen. El gas més utilitzat és el metà. La formació de la fase metaestable competeix amb processos que donen lloc a productes no desitjats, que en el cas del diamant, és la formació de grafit. Aquest va ser el principal problema fins que es van establir les condicions que evitaven el dipòsit de grafit. Durant el procés de creixement hi ha un equilibri entre formació i dissolució de grafit, en el qual actua com a dissolvent l'hidrogen atòmic. D'aquí la importància de treballar en atmosferes de reacció amb percentatges d'hidrogen de l'ordre del 95%.

La pressió i la temperatura són els altres paràmetres determinants de les condicions de dipòsit. L'interval de pressions és molt ample, els valors van de la mil·lèsima d'atmosfera ($10^2 Pa$) fins a la pressió atmosfèrica ($10^5 Pa$), depenent del mètode. Les temperatures de dipòsit en la majoria de treballs sobre aquest tema es troben en l'interval de $800^\circ C$ a $1000^\circ C$.

Les distintes tècniques de dipòsit químic en fase vapor de diamant, que es diferencien en els mecanismes d'activació del gas, es poden dividir en tres grups: filament calent (*HFCVD* de *Hot Filament Chemical Vapor Deposition*), dipòsit assistit per plasma d'alta freqüència (*PACVD* de *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*) i dipòsit en plasma de corrent continu.

El filament calent és un mètode de dissociació tèrmica. Un filament, normalment de tungstè o tàntal, col·locat prop del substrat i escalfat elèctricament a més de $2000^\circ C$ dissocia la mescla de gasos formada per proporcions que van típicament del 0.2% al 4% d'hidrocarbur en hidrogen. La pressió en la cambra de reacció és de l'ordre de $10^4 Pa$. El substrat s'escalfa amb un calefactor col·locat al portasubstrats o directament per la radiació del filament.

En els sistemes *PACVD*, el gas és activat amb radiació de microones que forma un plasma confinat en la cambra de reacció. El diamant es diposita en un substrat aïllat elèctricament, col·locat en contacte amb el plasma. La temperatura del substrat depèn de la densitat de potència i de la posició respecte al plasma. La composició del gas és similar a la del sistema de filament calent en canvi, les pressions són més baixes, de l'ordre de $10^2 Pa$.

El tercer mètode, el plasma de corrent continu, consisteix en dos elèctrode paral·lels connectats a través d'una font de corrent continu. El diamant s'obté en un substrat col·locat a l'ànode.

Les velocitats de creixement amb aquests sistemes són de l'ordre d'algunes micres per hora, encara que en tecnologia de plasma de corrent continu s'han aconseguit velocitats de $20 \mu/h$. Per incrementar la velocitat de dipòsit es fan servir tècniques híbrides, per exemple, filament i plasma, tant d'alta freqüència com continu, o microones assistit per camps magnètics. Hi ha evidències

experimentals que la presència d'oxigen a l'atmosfera de reacció augmenta la velocitat de creixement.

Mecanismes de creixement

Els fenòmens físico-químics que intervenen en la formació del diamant a baixa pressió no estan encara ben establerts. Tot i això, s'han proposat diversos models que intenten explicar aquest tipus de creixement.

Els primers estudis sobre aquest tema són els de Derjaguin i Feoseev (1975), científics soviètics pioners en l'obtenció de diamants per mètodes de baixa pressió. Aquests autors proposen que la formació de diamants està governada per factors cinètics. Estudien la cinètica de les reaccions i, a partir d'una base experimental molt ampla, estableixen conclusions importants sobre els paràmetres experimentals, com és el paper de l'hidrogen atòmic en el procés de creixement. Proposen que el dipòsit de grafit no està afavorit per factors energètics sinó per factors cinètics, i que a certes condicions de temperatura l'hidrogen atòmic actua com a dissolvent del grafit però no del diamant. La substitució d'un àtom de carboni per un d'hidrogen en un enllaç sp_2 , típic del grafit, provoca la destrucció d'aquesta estructura. En canvi, quan la substitució es dona en un enllaç sp_3 —diamant— l'estructura no s'altera i deixa el camí lliure a enllaços nous. Segons Derjaguin i Feoseev, el creixement és fruit de la contribució de diversos mecanismes, que consisteixen a una combinació de reaccions químiques en el gas i de processos superficials.

Tot i que els científics soviètics no fan un estudi microscòpic del procés, el seu treball ha servit de referència a teories posteriors que han intentat descriure els fenòmens superficials. Aquests estudis no són tampoc concloents, a més, no tracten els processos inicials de nucleació sobre el substrat.

Tsuda *et al.* (1986), proposen un model de creixement basat en el càlcul, per mètodes de química quàntica, del camí de menor energia. Partint de les espècies presents en un plasma de metà i hidrogen calculen quina ha de ser la reacció més probable que doni com a resultat la formació del diamant. És un model de creixement sobre el pla (111) del diamant. En un plasma d'hidrogen —recordem que la proporció d'hidrogen a l'atmosfera de reacció és molt més alta que la de metà— aquest pla està recobert per enllaços carboni-hidrogen. El següent pas d'aquest procés és el canvi dels enllaços superficials $C-H$ per enllaços carboni radical metil ($C-CH_3$); hi ha distintes reaccions per assolir aquesta configuració: a través de l'inserció de metilè ($C-H + CH_2 \rightarrow C-CH_3$) o via l'extracció de l'hidrogen i l'enllaç de radicals metil directament. Quan tota la superfície, o part d'ella, està recoberta per radicals metil, es forma diamant si s'enllacen tres carbonis provinents de tres grups metil veïns. Perquè aquesta reacció es produeixi, és necessari que els grups metil

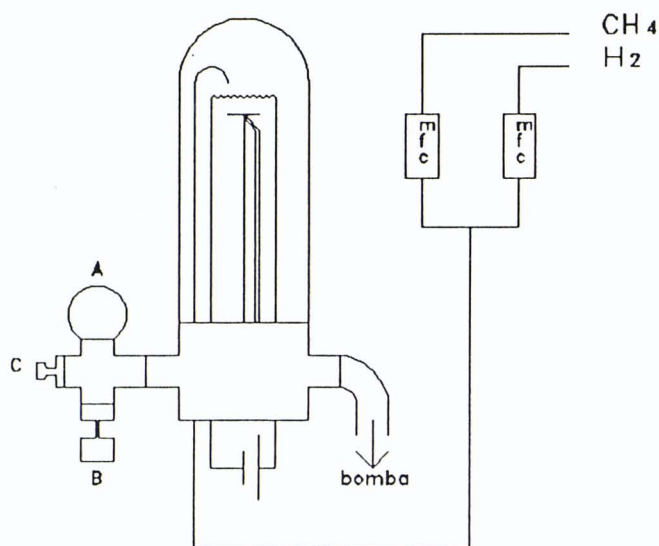


Figura 1: Esquema del reactor de filament calent. A,B,C) mesuradors de pressió.

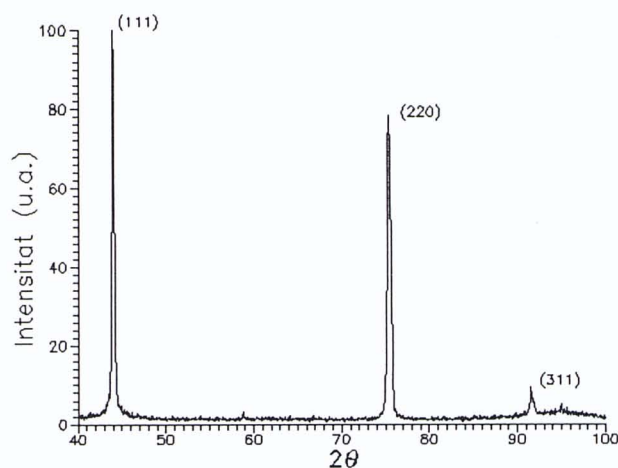
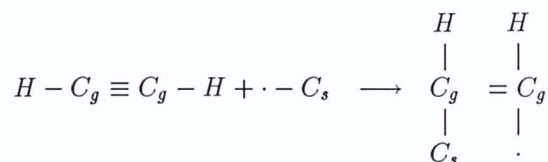


Figura 2: Difractograma de Raigs X d'una capa de diamant, en el qual s'observen pics de difracció corresponents a tres plans cristal·logràfics.

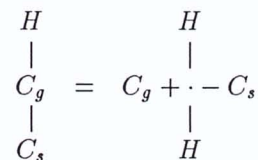
siguin atacats prèviament per alguna de les espècies de l'atmosfera de reacció, perdin els hidrògens, i deixin els carbonis amb enllaços lliures. Però no totes les reaccions de degradació dels grups metil donen com a resultat la formació d'enllaços diamant. Si la reacció té lloc a través d'una seqüència d'espècies reactives, o per radicals lliures, probablement es formaran polímers, però no diamant. Les espècies iòniques semblen ser les més efectives per atacar els grups metil i donar com a resultat la síntesi de diamant.

Frenklach i Spear (1988), qüestionen el model anterior, el qual no explicaria el paper de l'hidrogen atòmic en el procés de creixement del diamant: en la segona etapa -el canvi de l'hidrogen per radicals metil- és molt més ràpida la reacció a través de la inserció de metilè que no per extracció d'hidrogen, de fet, el pes de la reacció el portarien els ions CH_3^+ i la seva presència en el plasma és dubtosa. Frenklach i Spear (1988) proposen un mecanisme nou. El seu argument és que el monòmer més important entre les espècies que contribueixen al creixement és l'acetilè (C_2H_2), ja que és el producte gasós més estable format en ambients durs, com són piròlisi a alta temperatura, combustió o plasma. Com en el model anterior parteixen del pla (111) recobert d'enllaços amb àtoms d'hidrogen, encara que diuen que és aplicable a altres plans cristal·logràfics. L'hidrogen atòmic present a l'atmosfera reacciona amb el superficial formant H_2 i deixa un enllaç lliure, on s'enganxa una molècula d'acetilè. Tot un seguit de reaccions provoquen que els carbonis de l'acetilè formin enllaços diamant i reproduïxin l'estructura del substrat: (C_s indica carbonis

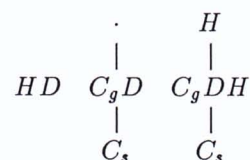
de la matriu sòlida i C_g de l'acetilè).



En el pas (1) es propaga la vacant de la superfície a la molècula d'acetilè, que canvia la configuració d' sp a sp_2 . Aquest enllaç lliure pot captar un altre hidrogen superficial i torna a la situació inicial, amb la superfície activada (2).



Finalment, l'estructura diamant es forma quan els carbonis provinents de l'acetilè canvien la seva configuració d'enllaç de sp_2 a sp_3 i es produeixen noves vacants i un segon enllaç $C_g - C_s$ (3).



L'enllaç no saturat es propaga al llarg de tot el procés. Al final del cicle descrit s'arriba altre cop a la situació

del principi, la qual cosa permet reinicialitzar la reacció de dipòsit amb una nova molècula d'acetilè.

El model de Frenklach i Spear explicaria moltes de les evidències experimentals observades: el paper de l'hidrogen atòmic, degradant les molècules de l'hidrocarbur per formar acetilè i com a activador de la superfície de dipòsit; la independència del material obtingut de l'hidrocarbur de partida, pel fet que l'acetilè és el compost més estable que es forma en els ambients utilitzats; la formació de grafit, ja sigui per formació de precursors en el gas o per creixement directe sobre la superfície, proposant un mecanisme de creixement, paral·lel al del diamant, que conduiria a la formació de grafit.

Aquest model és consistent amb l'estudi de Celii *et al.* (1988) sobre la detecció d'espècies gasoses durant el creixement, mitjançant espectroscòpia infraroja d'absorció. L'espècie dominant és l'acetilè, tot i que es detecta una gran varietat de compostos, entre ells, els radicals metil, precursors en el primer model que s'ha descrit.

A la vista dels resultats es fa difícil afirmar l'existència d'un sol mecanisme de creixement i, encara que un d'ells sigui dominant, possiblement la formació de diamant és resultat de la contribució de més d'un mecanisme.

Resultats

En el laboratori de física de capes fines de la Facultat de Física de la Universitat de Barcelona s'ha dissenyat i construït un sistema de filament calent (figura 1). L'equip està format per una cambra de reacció de quars, que conté el filament i el portasubstrats, així com el tub d'entrada de la mescla gasosa. La temperatura del substrat es mesura amb un termoparell. El sistema està connectat en una bomba de buit per tal de mantenir la pressió de treball per sota de l'atmosfèrica. Les proporcions de metà i d'hidrogen del gas es determinen utilitzant controladors de flux màssic, independents per a cada gas.

S'han obtingut dipòsits sobre silici monocristallí caracteritzats en el microscopi electrònic de rastreig (*SEM*) i per difracció de raigs X. En l'anàlisi per *SEM* s'aprecien diferències de morfologia en les mostres, segons les condicions de dipòsit. A baixes concentracions de metà ($\approx 1\%$) es formen cristalls amb cares ben definides (figura 3), en canvi quan la proporció de metà és alta ($\approx 4\%$), els grans són policristallins de forma semiesfèrica (figura 4). L'alta temperatura del substrat provoca una gran mobilitat de les espècies precursors, la qual cosa dificulta la creació de centres de nucleació. És típic d'aquest tipus de material créixer formant dipòsits aïllats al voltant de pocs centres de nucleació que no arriben a compactar (figura 5). S'incrementa la nucleació sobre el substrat si prèviament es tracta amb pols de diamant, no tant per la presència de micropartícules de diamant, ja que el substrat es neteja

després de raspat, i en el microscopi no s'observen, sinó per les fractures que provoca a la superfície del silici. Així, es formen dipòsits que es compacten ràpidament formant capes homogènies (figura 6).

Els resultats de raigs X (figura 2) es corresponen als valors reportats pel diamant, en els espectres s'observen pics de difracció corresponents als distints plans cristal·logràfics, i això demostra que les capes són policristal·lines, tot i que en alguns casos apareixen direccions preferents de creixement.

Aplicacions

Les propietats del diamant, i el fet que amb les noves tècniques de dipòsit es puguin obtenir recobriments extensos sobre una gran varietat de materials, i variar-ne les propietats electròniques i òptiques, controlant el gruix i el dopatge de les capes, obren per al diamant tot un ventall de noves aplicacions.

Les aplicacions més immediates són els recobriments durs i membranes; al mercat es troben eines de tall, peces que treballen sotmeses a un fregament intens i diafragmes d'altaveus, recoberts amb pel·lícules de diamant. En aquest mateix àmbit de les capes dures, una de les possibles aplicacions en el camp de la biotecnologia és el recobriment de pròtesis. El diamant, a més de ser dur i poc reactiu, està format per carboni, un element que no és estrany al cos humà. Però la major part d'aplicacions potencials del diamant es troben en l'àmbit de l'electrònica i l'òptica. Les propietats semiconductoras juntament amb les bones qualitats òptiques mecàniques i tèrmiques són adients per l'aplicació en dispositius electrònics d'alta velocitat i alta temperatura de treball, dispositius de microones d'alta potència, sensors en ambients agressius, dispositius electroòptics, finestres òptiques i lents.

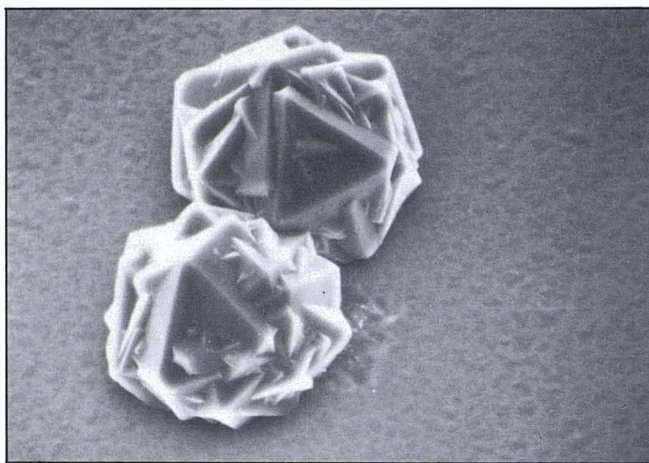


Figura 3: Cristalls amb cares ben definides.



Figura 5: Dipòsits que no arriben a compactar.

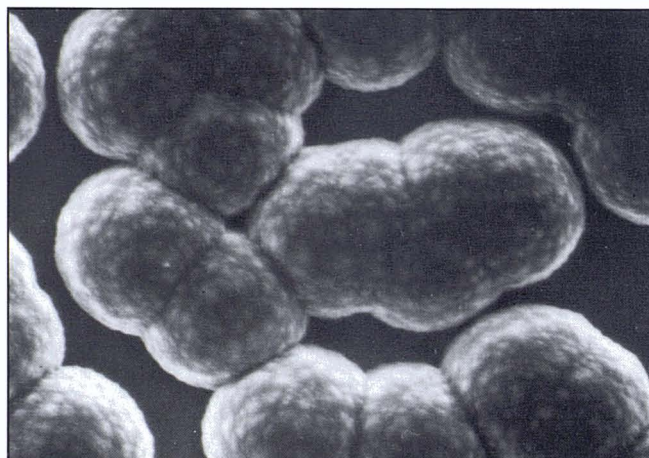


Figura 4: Grans policristallins de forma semiesfèrica.

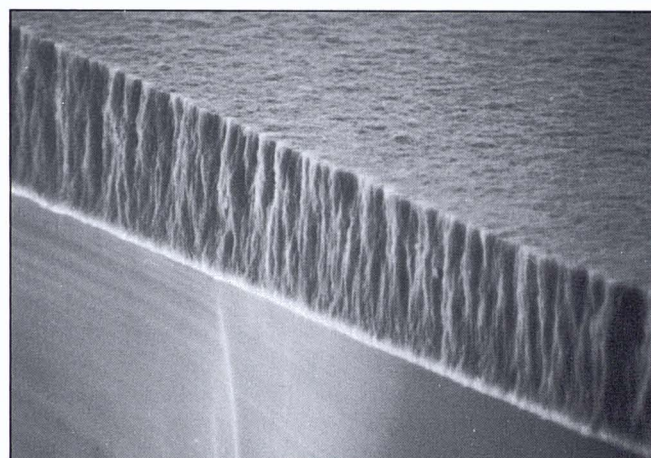


Figura 6: Dipòsits que compacten ràpidament formant capes homogènies.

Bibliografia

- CELI, F.G., PEHRSSON, P.E., "Infrared detection of gaseous species during the filament-assisted growth of diamond", *Appl. Phys. Lett.*, **52**, [24] 2043-5 (1988)
- DERYAGIN, B.V., FEDOSEEV, D.B., "The synthesis of diamond at low pressure", *Sci. Am.*, **233** [5], 102-9 (1975)
- FRENKLACH, M., SPEAR, K.E., "Growth mechanism of vapor-deposited diamond", *J. Matter. Res.*, **3**, [1], 133-40 (1988)
- TSUDA, M., NAKAJIMA, M., OIKAWA, S., "Epitaxial growth mechanism of diamond crystal in $CH_4 - H_2$ plasma", *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5780-3 (1986)