

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Estudo Exploratório da Deposição de Filmes de Diamante em Alguns Substratos Cerâmicos*†

Márcia Maria Lucchese

Dissertação realizada sob orientação da
Dra. Naira Maria Balzaretto e co-
orientação do Dr. João Alziro Herz da
Jornada e apresentada ao Instituto de Fí-
sica da UFRGS em preenchimento parcial
dos requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Física.

Porto Alegre

Agosto - 2002

*Trabalho financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

†Parte da presente dissertação é objeto de pedido de patente depositado em agosto junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), com a Universidade Federal do Rio Grande do Sul como titular.

Agradecimentos

Aos meus familiares, especialmente os meus Pais, que sempre me incentivaram a estudar e me apoiaram em minhas decisões.

Ao Guilherme pelo amor e carinho.

Agradeço a Professora Naira pela dedicação e responsabilidade com que orientou este trabalho. Gostaria de expressar minha admiração à maneira com que concilia suas atividades de pesquisa, coordenação e ensino nesta Universidade.

Ao Professor João Alziro Herz da Jornada pela co-orientação.

Aos colegas do Laboratório pelo apoio técnico, científico, ajuda sem a qual este trabalho não se realizaria. Agradeço em especial o Professor Dr. Altair Sória Pereira pelas discussões muito produtivas e pelo conhecimento compartilhado.

Aos meus colegas da sala M206 e do curso de Física, especialmente aos amigos da sala M208.

A todos os meus amigos, especialmente Dani, Márcio, Karen, Renato, Simone, Evy, Silvana, Henrique, Marina, Carlos, Veronica e André.

A Evy, Henrique e Sandro pela ajuda no uso do computador.

Resumo

O presente trabalho é um estudo exploratório a respeito da síntese de filmes de diamante via deposição química a vapor (CVD) sobre alguns substratos cerâmicos: diboreto de titânio (TiB_2), ítria (Y_2O_3), zircão ($ZrSiO_4$), zircônia parcialmente e totalmente estabilizada com ítria (ZrO_2), pirofilita ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$), alumina (Al_2O_3) e nitreto de boro hexagonal ($h-BN$). Estes substratos foram produzidos, em sua maioria, a partir da sinterização de pós micrométricos em altas temperaturas.

Além do estudo em relação a possíveis candidatos alternativos ao tradicional silício para o crescimento de filmes auto-sustentáveis, procuramos encontrar substratos onde o filme aderisse bem e cujas propriedades tribológicas pudessem ser melhoradas com o recobrimento com filme de diamante.

Dentre os materiais selecionados, constatamos que a topografia da superfície relacionada à densidade de contornos de grão, desempenha um papel relevante na nucleação do diamante. Além disso, os materiais que favorecem a formação de carbonetos conduziram a melhores resultados na nucleação e crescimento do filme, indicando que a ação da atmosfera reativa do CVD com o substrato também contribui decisivamente para o processo de nucleação.

A partir dos resultados obtidos, concluímos que a aderência do filme de diamante ao zircão é excelente, assim como a qualidade do filme, o que pode ser

explorado convenientemente caso as propriedades mecânicas do sinterizado de zircão sejam adequadas. No caso da zircônia parcialmente estabilizada, os resultados obtidos foram surpreendentes e este material poderia substituir o convencional substrato de silício para a deposição de filmes auto-sustentados de diamante, com inúmeras vantagens, dentre elas o fato de ser reutilizável e de não ser necessário ataque com ácidos para remoção do substrato, o que evita a geração de resíduos químicos.

Abstract

This work presents the results of an exploratory study about the diamond synthesis through Chemical Vapor Deposition (CVD) over some ceramic substrates: titanium diboredo (TiB_2), yttria (Y_2O_3), zircon ($ZrSiO_4$), zirconia partially and totally stabilizade (ZrO_2), pyrophyllite ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$), alumina (Al_2O_3) and hexagonal boron nitride ($h - BN$). Most of these substrates were prepared from the sintering of micrometer-size grains under high temperature.

Beside the search for possible candidates to replace the conventionally used silicon substrate to grow self-standing films, we also search for substrates with interesting tribological properties that could be improved if the substrates were coated with a well adherent diamond film.

From the set of ceramic materials studied, we found out that the surface topography, related to the grain boundary density, plays, an important role in diamond nucleation. Moreover, the materials where the carbide formation is favored showed better results concerning diamond nucleation and growth, compared to the materials where there is no carbide formation. The reaction of the substrate material with the CVD environment also plays an important role in nucleation process.

In the particular case of zircon substrate, the adhesion of the diamond film

is excellent, as well as the quality of the film, that can be very interesting from the technological point of view. In the case of zirconia partially stabilized, the results are very interesting and this material could be replace the traditional silicon substrate to grow self-standing diamond films, with advantages such as it can be used several times and there is no need to use chemical etching to remove the substrate, avoiding chemical waste disposal.

Sumário

1	Introdução	1
2	O diamante	9
2.0.1	História da Síntese de Diamante	14
2.0.2	Possíveis Aplicações dos Filmes de Diamante	16
2.1	Técnicas para Deposição Química a Vapor	19
2.1.1	Processos Auxiliados por CVD de Filamento	22
2.1.2	Processos Auxiliados por Tocha	23
2.1.3	Processos Auxiliados por Plasma	26
2.2	A Deposição de Diamante no Processo CVD	26
2.2.1	Nucleação	27
2.2.2	Crescimento	41
3	Procedimento Experimental	46
3.1	Funcionamento do Equipamento de Deposição Química a Vapor via Microondas	46
3.2	Procedimento Experimental	48
3.3	Substratos Cerâmicos	50
3.3.1	Preparação dos Substratos Cerâmicos	52

3.3.2	Características dos Substratos	53
3.3.3	Propriedades dos Compostos Cerâmicos	62
3.3.4	Parâmetros de Deposição	64
3.4	Técnicas Analíticas	64
3.4.1	Espectroscopia Raman	64
3.4.2	Difratometria de Raios-X	66
3.4.3	Microscopia	67
4	Resultados	69
4.1	Resultados Comparativos	95
5	Conclusões	102
A	Tabelas Comparativas	106

Lista de Figuras

2.1	Diferentes hibridizações do carbono.	10
2.2	Representação da estrutura cristalina do diamante, em (a) temos a estrutura cúbica e em (b) hexagonal.	11
2.3	Estrutura e empilhamento dos planos do grafite.	11
2.4	Diagrama de fases do carbono [7].	12
2.5	Representação da barreira cinética existente entre o grafite e o diamante nas condições normais de temperatura e pressão.	14
2.6	Gráficos comparativos entre as propriedades dos filmes de diamante com outros materiais [10].	17
2.7	Possíveis aplicações dos filmes de diamante [9].	18
2.8	Dispositivos de diamante CVD [10].	20
2.9	Aplicações dos filmes de diamante [10].	21
2.10	Diagrama do CVD térmico auxiliado por polarização elétrica.	23
2.11	No ítem (a) o que temos são as partes da chama, em (b) temos partes do equipamento.	25
2.12	Reação dos gases no interior de um reator CVD [14].	28
2.13	Gráfico da energia livre em função do raio da gota [9].	30

2.14	De a-d temos exemplos de partículas de diamante geminados e de a' - d' o hidrocarboneto correspondente na forma de gaiola compondo o análogo molecular e núcleo proposto para cristais simples e geminados de diamante. Figura extraída da referência [13]. . . .	33
2.15	Carbonetação de metais refratários. Figura adaptada da referência [13].	39
2.16	Esquema da dependência da morfologia com a concentração de carbono e com a temperatura; onde γ é igual a $R\{111\}/R\{100\}$, que é a razão entre a taxa de crescimento dos planos $\{111\}$ e $\{100\}$ [9, 23].	41
2.17	Modelo do balanço dinâmico [13].	43
2.18	Esquema do processo de crescimento via CVD sugerido por Olson [24].	45
3.1	Esquema do Equipamento MWCVD.	48
3.2	Estruturas cristalinas da zircônia: (a) monoclinica, (b) tetragonal e (c) cúbica.	59
3.3	Diagrama de fase da zircônia estabilizada com ítria [33].	61
4.1	Em (a) temos a nucleação de diamante no nitreto de boro hexagonal e em (b) um grão de diamante isolado com tamanho de $20\mu m$	73
4.2	Filmes crescidos em nitreto de boro hexagonal; a imagem (a) mostra o filme próximo à borda e a imagem (b) mostra a imagem do filme no centro onde observamos uma trinca.	74
4.3	Espectros Raman do filme crescido sobre o substrato de TiB_2 , e também do substrato em que descolou o filme de diamante. . . .	77

4.4	Filme de diamante crescido sobre TiB_2	78
4.5	Filme crescido sobre substrato de ítria: em (a) temos um aumento menor e observamos o contorno e a morfologia dos grãos, tipo couve-flor, e em (b) temos um maior aumento desta mesma estrutura.	78
4.6	Nucleação sobre o substrato de ítria: em (a) temos a nucleação mais próximo à borda e em (b), no centro.	79
4.7	Espectro Raman do filme crescido sobre ítria.	80
4.8	Espectro Raman do filme de diamante crescido sobre zircão.	81
4.9	Nucleação do diamante no zircão, em (a) temos a nucleação mais próxima à borda e em (b), no centro	82
4.10	Filme crescido sobre zircão.	82
4.11	Filme sobre ZrC	83
4.12	Crescimento do grão de diamante sobre o substrato de carboneto de zircônio. Em (a) temos a nucleação no centro do substrato e em (b) a nucleação na borda.	84
4.13	Espectro Raman do filme crescido sobre o substrato de ZrC	85
4.14	Aumento na intensidade dos picos de ZrC no padrão de difração de raios-X da zircônia parcialmente estabilizada que ficou muitas horas no ambiente CVD, comparativamente com uma que ficou 30 min.	87
4.15	Padrão de difração de raios-X da zircônia parcialmente estabilizada.	88

4.16	Espectro Raman do filme de diamante crescido sobre a zircônia parcialmente estabilizada: parte lisa se refere ao filme que ficou em contato com o substrato e parte rugosa ao lado do crescimento do filme.	90
4.17	Espectro Raman do filme crescido sobre substrato de silício correspondente à parte rugosa do filme.	91
4.18	Microscopia realizada para estudo da nucleação na zircônia parcialmente estabilizada. Em (a) e (b) o substrato não recebeu pré-tratamento, em (c) e (d) o substrato foi polido com pasta de diamante e em (e) e (f) o substrato já havia sofrido deposições anteriores.	93
4.19	Microscopia do filme crescido sobre zircônia parcialmente estabilizada. Em (a) temos a borda do filme e em (b) o centro.	94
4.20	Gráfico do tamanho do grão do substrato versus nucleação.	99
4.21	Esquema proposto para o que acontece durante o crescimento dos filmes em substratos cerâmicos que formam carbonetos, com o efeito das vacâncias de O_2	101

Lista de Tabelas

3.1	Estruturas cristalinas e grupos espaciais das fases da zircônia [32].	58
3.2	Compostos e suas condutividades e expansões térmicas.	62
3.3	Estrutura cristalina e parâmetro de rede dos substratos.	63
3.4	Dados comparativos sobre as condições de deposição dos filmes nos compostos trabalhados.	64
4.1	Tabela de metais de transição que formam carbonetos. Aqueles que possuem um X no grupo VIII não formam.	75
4.2	Tabela da condutividade térmica e da potência aplicada aos substratos.	96
A.1	Esta tabela compara o custo relativo do composto e a resistência do substrato a mais de uma deposição.	106
A.2	Relação entre o crescimento do filme e aderência ao substrato. . .	107
A.3	As amostras nesta tabela foram depositadas sem tratamento prévio. A tabela contém a densidade de nucleação na borda e no centro do substrato e o tempo que ficaram no CVD.	107

Capítulo 1

Introdução

O diamante, quando comparado com outros materiais, apresenta uma diversidade de propriedades físicas e químicas distintas e importantes para diversas aplicações tecnológicas. O diamante é o material mais duro que se conhece, tem um baixo coeficiente de atrito, tanto com outros materiais quanto com ele mesmo, é um excelente isolante elétrico, com alta resistência elétrica (podendo atuar como semicondutor quando dopado), é um ótimo condutor de calor, com alta condutividade térmica. Em condições normais de temperatura e pressão o diamante é quimicamente inerte ao ataque com ácidos e qualquer outro produto químico. Quanto às propriedades óticas, o diamante totalmente puro é incolor, é transparente para comprimentos de onda na região do visível e do ultravioleta. Devido a todas estas propriedades, as aplicações do diamante em ciência e tecnologia são muitas, o que faz com que o interesse dos pesquisadores na síntese de diamante seja muito grande.

O diamante é um material encontrado na natureza, e foi a partir do estudo da formação do diamante natural que surgiu a primeira técnica de síntese

de diamante, que consiste em submeter grafite à alta pressão e alta temperatura em regiões onde a fase diamante é termodinamicamente estável. Devido à elevada barreira cinética da transformação grafite \leftrightarrow diamante, a fase diamante é retida metaestavelmente nas condições de pressão e temperatura ambientes. Há aproximadamente duas décadas surgiu uma técnica alternativa para a síntese de diamante em alta temperatura e baixa pressão, por deposição química a vapor, totalmente fora das condições do equilíbrio termodinâmico.

O interesse na produção de filmes de diamante policristalinos sintetizados à baixa pressão, via deposição química a vapor (*Chemical Vapor Deposition - CVD*), vem crescendo em diferentes setores da indústria e tecnologia. Podemos exemplificar o uso de filmes de diamante em: recobrimento de ferramentas de corte para as indústrias moveleira, aeroespacial, automobilística, de mineração, de recuperação de rodovias, em lâminas cirúrgicas, bem como na produção de substratos para indústria microeletrônica, em janelas óticas, como sensores de radiação, entre outras.

A técnica de deposição de filmes de diamante via CVD consiste, essencialmente, na deposição de espécies gasosas quimicamente ativadas sobre um substrato. Neste processo o material depositado na forma de um filme é completamente diferente do material de partida. Esta técnica é largamente utilizada há muito tempo para deposição de uma série de materiais. No caso específico de filmes de diamante o uso desta técnica é relativamente recente e consiste na deposição de diamante a partir da ativação (por filamento aquecido, tocha de oxi-acetileno, plasma via emissão de microondas, plasma via radiofrequência, descarga de corrente contínua, etc.) de uma mistura gasosa contendo tipicamente 1% de carbono em hidrogênio.

O substrato desempenha um papel essencial, pois é sobre ele que o diamante nucleia e cresce. Convencionalmente o substrato utilizado é o silício na forma de uma bolacha cristalina polida na qual é possível atingir altas taxas de crescimento em determinadas condições de deposição e pré-tratamentos adequados. O filme de diamante adere fortemente ao substrato de silício e, para a produção de filmes auto-sustentáveis, é necessário remover o silício através de um ataque químico com ácidos. Ainda que o processo de deposição em silício seja bem conhecido e estabelecido, ele apresenta algumas desvantagens como: o silício é muito duro e difícil de usinar, limitando a conformabilidade do substrato; a nucleação de diamante é extremamente baixa, sendo indispensável o pré-tratamento com pasta diamantada (polimento); para produção de filmes auto-sustentados, como o diamante adere ao silício é necessário removê-lo com ataque ácido, gerando resíduos químicos. No caso do Brasil, em particular, o custo do silício é elevado pois este material é importado.

Além do silício, outros materiais têm sido usados para deposição de diamante, porém em menor escala [1]. Em algumas aplicações específicas, o substrato em si desempenha um papel importante no produto gerado e, nestes casos, a aderência entre o filme e o substrato deve ser otimizada. Um exemplo característico desta situação é o caso do recobrimento de ferramentas de metal duro (carbeto de tungstênio, WC) com filme de diamante para melhorar a performance e o desempenho da ferramenta. Duas abordagens têm sido exploradas: uma delas consiste em depositar o filme diretamente sobre o metal duro via CVD. Entretanto o cobalto usado como ligante no metal duro favorece o crescimento de grafite na interface, comprometendo seriamente a aderência do filme. Diversas soluções alternativas têm sido investigadas para melhorar a aderência ao substrato [2]. A

outra abordagem consiste em brasar um filme auto-sustentado de diamante, produzido em outro substrato, sobre a ferramenta de metal duro, utilizando solda metálica. Apesar da complexidade do processo de brasagem, a aderência, neste caso, é superior a obtida por deposição direta. Este exemplo ilustra o caso onde se deseja fazer uso das propriedades do substrato, como tenacidade e resistência mecânica, aliadas às propriedades ímpares do diamante.

Neste contexto, o presente trabalho consiste num estudo de caráter exploratório sobre a deposição de filme de diamante CVD em alguns substratos cerâmicos que, por um lado, apresentam algumas vantagens em relação ao tradicional substrato de silício, para a produção de filmes auto-sustentados ou, por outro lado, possam ter aplicações tecnológicas interessantes quando recobertos com filme de diamante com boa aderência. Dentre os possíveis candidatos a substratos, levamos em consideração seu custo, sua relativa facilidade para produção, bem como sua conformabilidade.

Na escolha dos materiais devemos levar em consideração que o processo de deposição química a vapor acontece em elevadas temperaturas e baixa pressão, em ambientes muito reativos, o que limita a gama de possíveis materiais - a princípio ele deve resistir a estas condições e favorecer a nucleação e crescimento de filmes de diamante. Os materiais cerâmicos são, em geral, refratários e apresentam boa inércia química. Sem dúvida são bons candidatos quando comparados com metais ou polímeros. Além disso, nosso grupo domina a técnica de compactos sinterizados a partir de pós cerâmicos diversos [3] o que viabilizou a realização do presente trabalho.

A seguir serão apresentados os materiais cerâmicos selecionados, juntamente com uma breve justificativa da sua escolha.

Alumina (Al_2O_3)

É um material cerâmico utilizado em diversas aplicações, desde componentes estruturais até dispositivos microeletrônicos [4]. Devido à sua alta resistência a abrasão, a sua conformabilidade, suas propriedades mecânicas e seu baixo custo, a alumina seria interessante tanto do ponto de vista de substrato para crescimento do filme auto-sustentado como para aplicações utilizando a própria alumina recoberta de diamante.

Pirofilita ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$)

É um composto cerâmico cuja usinabilidade é extremamente fácil devido a sua maciez, e é muito barato. Seria um candidato indicado para crescimento de filmes auto-sustentados mesmo que fosse descartável. A remoção da pirofilita poderia ser feita com o ataque ácido, como no caso do silício.

Zircão ($ZrSiO_4$)

É um mineral que existe em abundância no Brasil, portanto é um material barato, e de fácil conformabilidade. O coeficiente de expansão térmica do zircão é baixo o que poderia ser importante para minimizar a geração de trincas de origem térmica no filme. Este material seria um bom candidato para os dois tipos de aplicações.

Nitreto de Boro Hexagonal (h-BN)

Este material tem um custo elevado porém tem interesse tecnológico uma vez que sua estrutura é similar a do grafite. Ele é de fácil usinabilidade e seria um substrato facilmente removível pela ação de desgaste mecânico. O h-BN também seria um bom candidato para os dois tipos de aplicações.

Diboreto de Titânio (TiB_2)

É um material que apresenta elevada dureza e é potencialmente indicado para uso como ferramenta de corte. Apesar das dificuldades inerentes ao processo de sinterização deste material, o qual nosso Grupo tem domínio da tecnologia, este seria um excelente candidato a substrato cujo recobrimento com filme de diamante implicaria num aumento da performance e durabilidade em aplicações do tipo ferramenta de corte.

Zircônia (ZrO_2)

Este composto, apesar de ser relativamente caro, tem propriedades mecânicas extremamente interessantes. Quando parcialmente estabilizada com óxidos há um aumento da sua tenacidade através de um mecanismo de retenção de trincas [5]. As cerâmicas são geralmente frágeis, porém a zircônia parcialmente estabilizada é particularmente tenaz. Além disso, apresenta um coeficiente de atrito muito baixo. Investigamos o comportamento da zircônia parcialmente estabilizada e totalmente estabilizada, considerando os dois tipos de aplicações.

Ítria (Y_2O_3)

É uma cerâmica utilizada como estabilizante da zircônia e foi considerada no presente trabalho para auxiliar no entendimento sobre o processo de nucleação da zircônia.

Carboneto de Zircônio (ZrC)

É um material cerâmico que têm baixa resistividade elétrica e tem interessantes aplicações em dispositivos microeletrônicos [6]. Em algumas destas aplicações sua performance poderia ser otimizada caso fosse recoberto com filme de diamante. Também, poderia ser investigada a nucleação de diamante neste carboneto.

Além do interesse no crescimento dos filmes nos substratos descritos, procuramos estudar os mecanismos responsáveis pela nucleação do diamante nos diferentes substratos em que houve crescimento do filme. Levamos em consideração as propriedades físicas dos materiais cerâmicos estudados, relevantes para o processo CVD, como a condutividade térmica, a estrutura cristalina e os parâmetros de rede. Além disso, consideramos o efeito da atmosfera do CVD, que contém hidrogênio, oxigênio e carbono, na estrutura do substrato, favorecendo, ou não, a formação de carbonetos.

No segundo capítulo apresentamos algumas considerações gerais sobre: o diamante e o diagrama de fases do carbono, as técnicas de produção de diamante CVD e a respeito de nucleação e crescimento do filme.

No terceiro capítulo apresentamos uma descrição específica do equipamento CVD que usamos para depositar os filmes de diamante, o procedimento de pre-

paração dos substratos e deposição nos mesmos. Também são descritas algumas características individuais de cada composto trabalhado relevantes ao processo de deposição, e os parâmetros de deposição. No final deste capítulo está a descrição das técnicas analíticas empregadas.

No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados individuais e comparativos encontrados para os substratos estudados, com ênfase na qualidade dos filmes produzidos e nas alterações químicas induzidas nos substratos.

O quinto capítulo contém as conclusões e perspectivas de novos trabalhos.

Capítulo 2

O diamante

O carbono é um elemento químico particularmente interessante porque, além de participar da composição dos mais variados compostos orgânicos, pode, quando puro, aparecer em diversas formas alotrópicas, cristalinas ou amorfas. As formas alotrópicas cristalinas do carbono são: diamante, grafite, e os cristais de C_{60} (fulerita); e entre as formas amorfas podemos citar: fibras de carbono, carbono vítreo, carbono amorfo, fuligem e carvão, etc..

As propriedades das formas alotrópicas do carbono dependem basicamente da configuração eletrônica em que se encontram seus átomos, ou seja, dependem do tipo de hibridização dos átomos de carbono, que podem ser do tipo sp^1, sp^2, sp^3 , conforme podemos observar na figura 2.1.

O diamante apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc), constituída por átomos de carbono com hibridização sp^3 . Na figura 2.2 temos as estruturas cristalinas do diamante, cúbica e hexagonal respectivamente. Vista do plano (111), a estrutura é composta por camadas horizontais de átomos, que apresentam um empilhamento do tipo ABCABCABC... Raramente o diamante

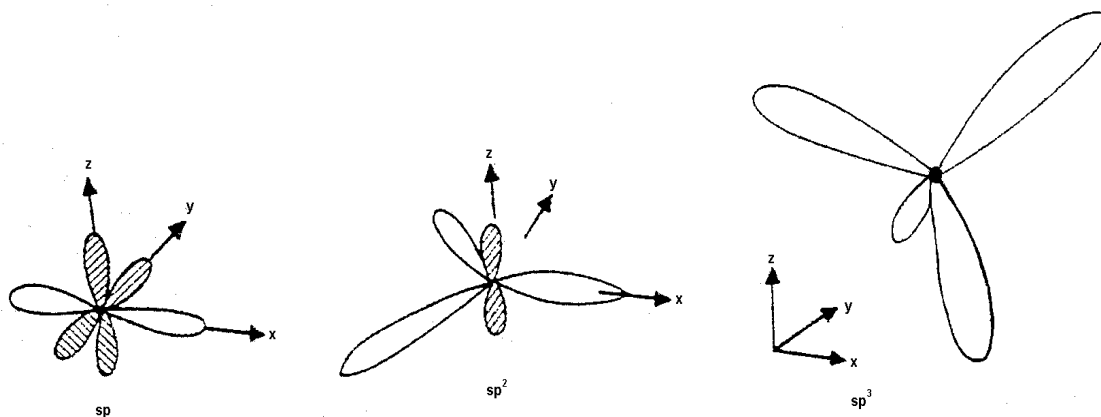


Figura 2.1: Diferentes hibridizações do carbono.

pode ocorrer de outra forma denominada de lonsdalita, com simetria hexagonal, e a seqüência de empilhamento é do tipo ABAB...

O grafite é a forma estável de carbono cristalino nas condições normais de temperatura e pressão e consiste de átomos com hibridização sp^2 . A estrutura do grafite é formada por camadas de átomos de carbono nas quais cada átomo está ligado a três outros a 120° , formando uma rede hexagonal. As camadas são empilhadas na seqüência ABAB..., de modo que o centro dos anéis de um plano ficam sob o vértice dos anéis do plano seguinte, como podemos verificar na figura 2.3. As ligações entre os átomos do plano hexagonal são extremamente fortes. Entre si os planos são fracamente ligados por forças de Van der Waals, deslizando um sobre o outro, e conferindo as propriedades lubrificantes para o grafite.

O carbono amorfo pode se apresentar de diversas formas como: fuligem, negro de fumo, carbono vítreo, fibras de carbono, filmes de carbono, etc. nas quais os átomos de carbono estão ligados por hibridizações sp^2 e sp^3 .

Dentre as fases alotrópicas do carbono, o diamante apresenta propriedades

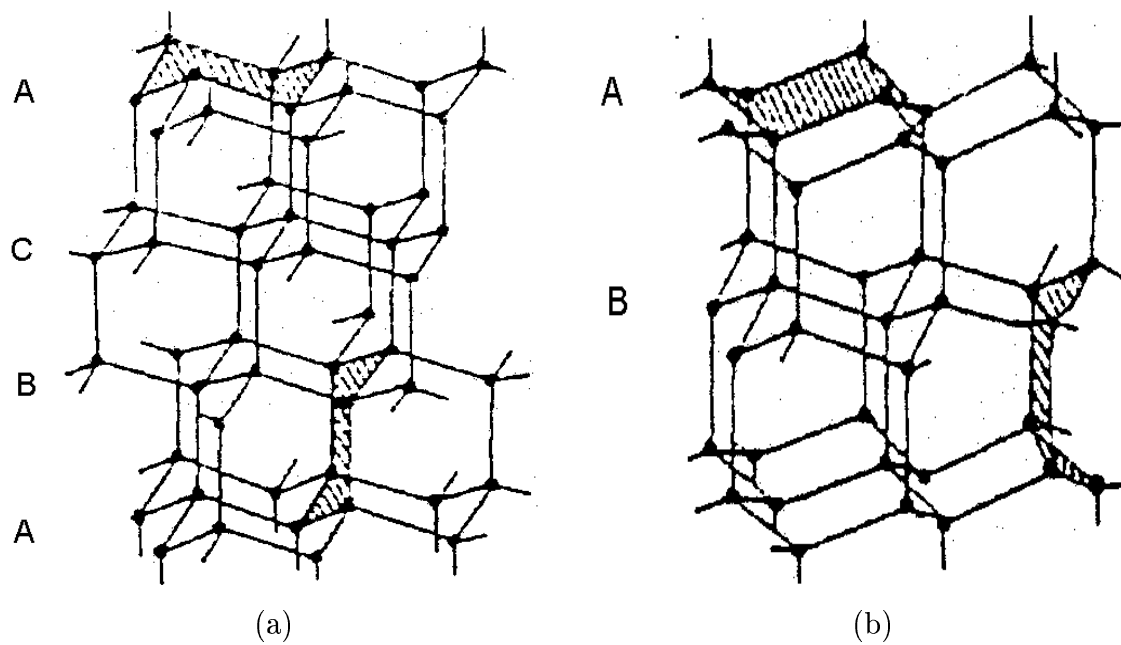


Figura 2.2: Representação da estrutura cristalina do diamante, em (a) temos a estrutura cúbica e em (b) hexagonal.

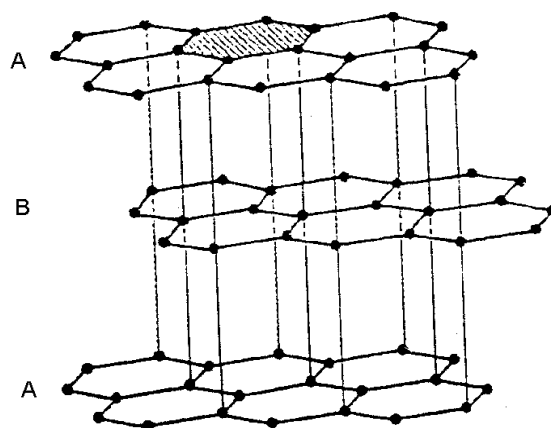


Figura 2.3: Estrutura e empilhamento dos planos do grafite.

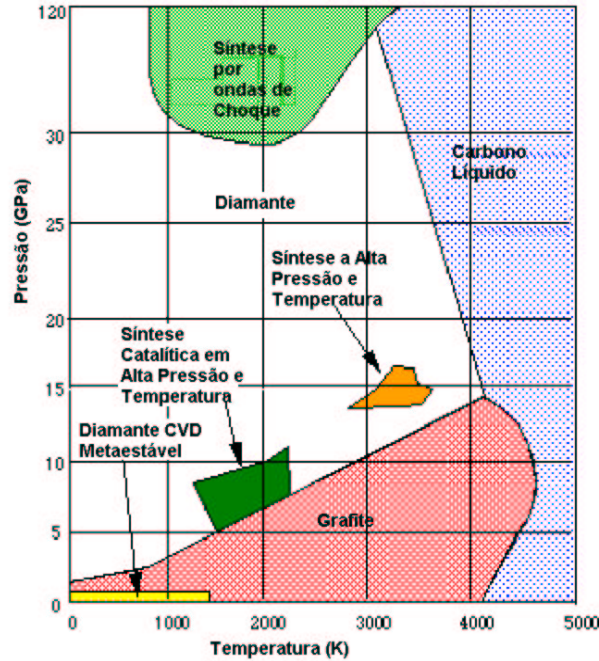


Figura 2.4: Diagrama de fases do carbono [7].

muito interessantes, apesar da simplicidade da sua estrutura. Ele é o material mais duro que existe, apresenta condutividade térmica quatro vezes maior que a do cobre, tem um elevado intervalo proibido de energia, o que o faz transparente em toda a faixa do visível até o ultra-violeta, entre outras. O diamante natural é encontrado em kimberlitas e em aluviões, com evidências geológicas de que seja formado em condições de alta temperatura e alta pressão. A figura 2.4 mostra as condições de temperatura e pressão para a estabilidade termodinâmica do diamante.

Em condições normais de temperatura e pressão, o grafite é a fase estável, enquanto que em alta pressão o diamante é a fase estável. As condições de síntese de diamante podem ser classificadas em diferentes regiões no diagrama de fases pressão - temperatura, como mostra a figura 2.4. Na região de síntese catalítica o grafite é transformado em diamante na presença de catalisador (a taxa

de crescimento do diamante pode ser aumentada várias ordens de grandeza devido a ação do catalisador). Atualmente é nesta região que se concentra a principal produção de diamante industrial (pressões da ordem de 5 - 10GPa e temperatura de 2000K). Para sintetização sem catalizador é necessária uma maior pressão e maior temperatura.

A região de ultra alta pressão, região de síntese por ondas de choque, só pode ser atingida por processos dinâmicos através de ondas de choque. Neste caso uma matriz metálica contendo pó de grafite é submetida à compressão provocada por uma explosão. Este processo é conhecido como “hot shock quench” pois o material é bruscamente resfriado quando ainda está sob o efeito da onda de choque.

As condições de pressão e temperatura para o processo CVD estão localizadas onde o diamante se encontra no estado metaestável, e o grafite é a forma estável do carbono cristalino. Como podemos observar, as condições de síntese de diamante pelo método CVD ocorrem fora do equilíbrio termodinâmico. À temperatura e pressão ambientes a energia livre de Gibbs do diamante é cerca de $0,03eV/\text{átomo}$ (pouco maior que KT) mais alta que a do grafite. Entretanto, a barreira cinética da transformação é muito alta, cerca de $3,5eV/\text{átomo}$ conforme está representado na figura 2.5.

Esta barreira de ativação (cinética) é consequência das diferentes estruturas e tipos de hibridizações das duas formas grafite-diamante. Esta barreira é responsável pela metaestabilidade do diamante e do grafite em regiões fora do equilíbrio termodinâmico.

A possibilidade de síntese do diamante na região de estabilidade termodinâmica do grafite é baseada nesta pequena diferença de energia livre e na elevada barreira cinética entre o diamante e o grafite nas condições normais de tempera-

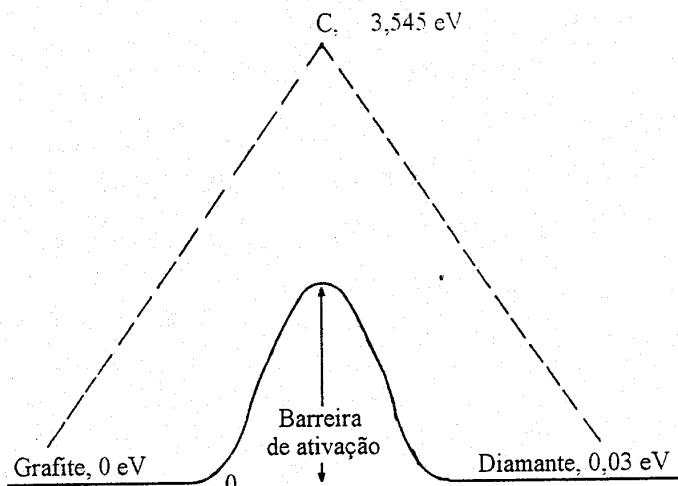


Figura 2.5: Representação da barreira cinética existente entre o grafite e o diamante nas condições normais de temperatura e pressão.

tura e pressão (CNTP), tal que há uma probabilidade finita que ambos possam nuclear e crescer simultaneamente nas condições em que os fatores cinéticos sejam favoráveis.

2.0.1 História da Síntese de Diamante

Em 1955, Angus et al da GE [8] foram os primeiros a sintetizar diamante a partir de grafite através do processamento em altas pressões e altas temperaturas. Este sucesso foi atingido graças ao desenvolvimento de técnicas e equipamentos capazes de sustentar o grafite em condições extremas de pressão e temperatura, simultaneamente. Atualmente existem grandes plantas industriais em diversas partes do mundo produzindo grãos de diamante sintético para diferentes tipos de aplicações.

Posteriormente à síntese de diamante em altas pressões e altas temperaturas,

os cientistas obtiveram êxito na deposição de diamante, a taxas muito pequenas (alguns nm/h), a partir de condições fora do equilíbrio termodinâmico em altas temperaturas e baixas pressões, abaixo da pressão ambiente [9]. Inicialmente, os substratos de diamante aquecidos ganhavam peso adicional. Ao mesmo tempo em que ocorria a deposição de diamante, o grafite recobria toda a superfície do substrato, impedindo o crescimento do diamante. O processo era interrompido para remover o grafite por oxidação ou por ataque em atmosfera de hidrogênio a alta pressão e temperatura.

Estes resultados contribuíram para um desenvolvimento mais extensivo da pesquisa nesta área. Posteriormente, vários pesquisadores estudaram a cinética do crescimento, desenvolveram métodos para controlar continuamente o crescimento do grafite, investigaram o crescimento do filme sem grafite bem como a possibilidade do uso prático do produto obtido.

O desenvolvimento do método CTR (*Chemical Transport Reaction*) [9], permitiu o ataque ao grafite durante o processo de síntese de diamante em atmosfera carbonetante com hidrogênio altamente dissociado. A introdução de hidrogênio junto a atmosfera de deposição foi sugerida por Angus em uma conferência em Kiev em 1971 conforme descrito por Fritzen na referência [9]. Este método permitiu o crescimento de filmes de diamante praticamente sem grafite, bem como a obtenção de filmes semicondutores sobre substratos de diamante.

Matsumoto et al, segundo Fritzen [9], em 1982, apresentaram uma publicação detalhada sobre a deposição de filmes de diamante sobre diferentes substratos, o que fortaleceu a disseminação da técnica de deposição em vários laboratórios de pesquisa. No Brasil, a técnica de produção de filmes de diamante em condições de alta temperatura e baixa pressão foi introduzida de forma pioneira em nosso

Laboratório, pela técnica de filamento aquecido. Inicialmente foram reproduzidos experimentos já consagrados na literatura, e posteriormente, diversos resultados originais foram obtidos. Os primeiros resultados do nosso grupo de pesquisa foram apresentados e publicados nos Anais do MICROMAT em 1990. Resultados subsquentes foram temas de diversas publicações e apresentações, descritos por Fritzen em [9].

2.0.2 Possíveis Aplicações dos Filmes de Diamante

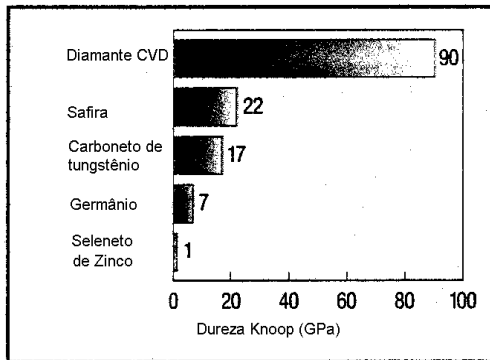
Na figura 2.6 são comparadas algumas propriedades dos filmes de diamante produzidos por CVD, com as de outros materiais.

É evidente a superioridade do diamante em diversos aspectos. No caso específico dos filmes de diamante, entretanto, suas propriedades dependem dos processos de deposição. Os valores apresentados nesta figura correspondem aos limites superiores.

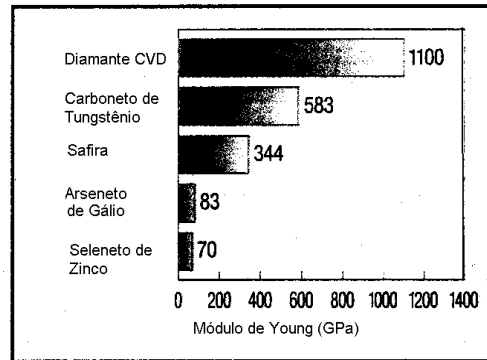
O controle dos parâmetros de deposição no processo CVD permite estabelecer as condições adequadas para o crescimento de filmes com propriedades otimizadas para uma determinada aplicação. Isto se deve parcialmente à estrutura policristalina do diamante CVD. Propriedades como resistência à fratura, transparência ótica ou condutividade térmica irão depender, por exemplo, do tamanho de grão e da orientação preferencial no filme.

No diagrama representado na figura 2.7 temos as propriedades e as possíveis aplicações dos filmes de diamante nas mais diversas áreas [9].

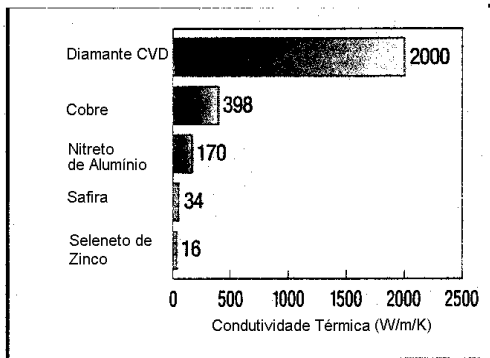
Os progressos no desenvolvimento da técnica de deposição de diamante por CVD mostram que é possível manufacturar diamante policristalino de alta qualida-



Dureza Knoop do diamante CVD comparado com safira, carbeto de tungstênio, germânio e seleneto de zinco.



Módulo de Young do diamante CVD comparado com o da safira, carboneto de tungstênio, arseneto de gálio e seleneto de zinco.



Condutividade Térmica do diamante CVD comparado com cobre, nitreto de alumínio, safira e seleneto de zinco.

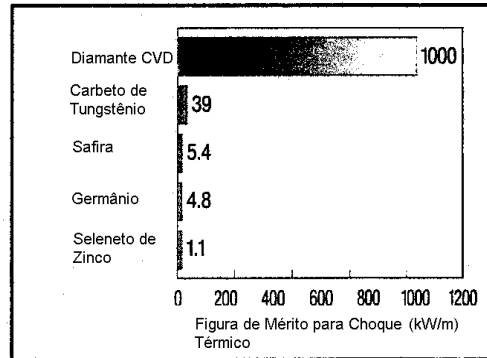


Figura de mérito para choque térmico do diamante CVD comparado com safira, carbeto de tungstênio, germânio e seleneto de zinco.

Figura 2.6: Gráficos comparativos entre as propriedades dos filmes de diamante com outros materiais [10].

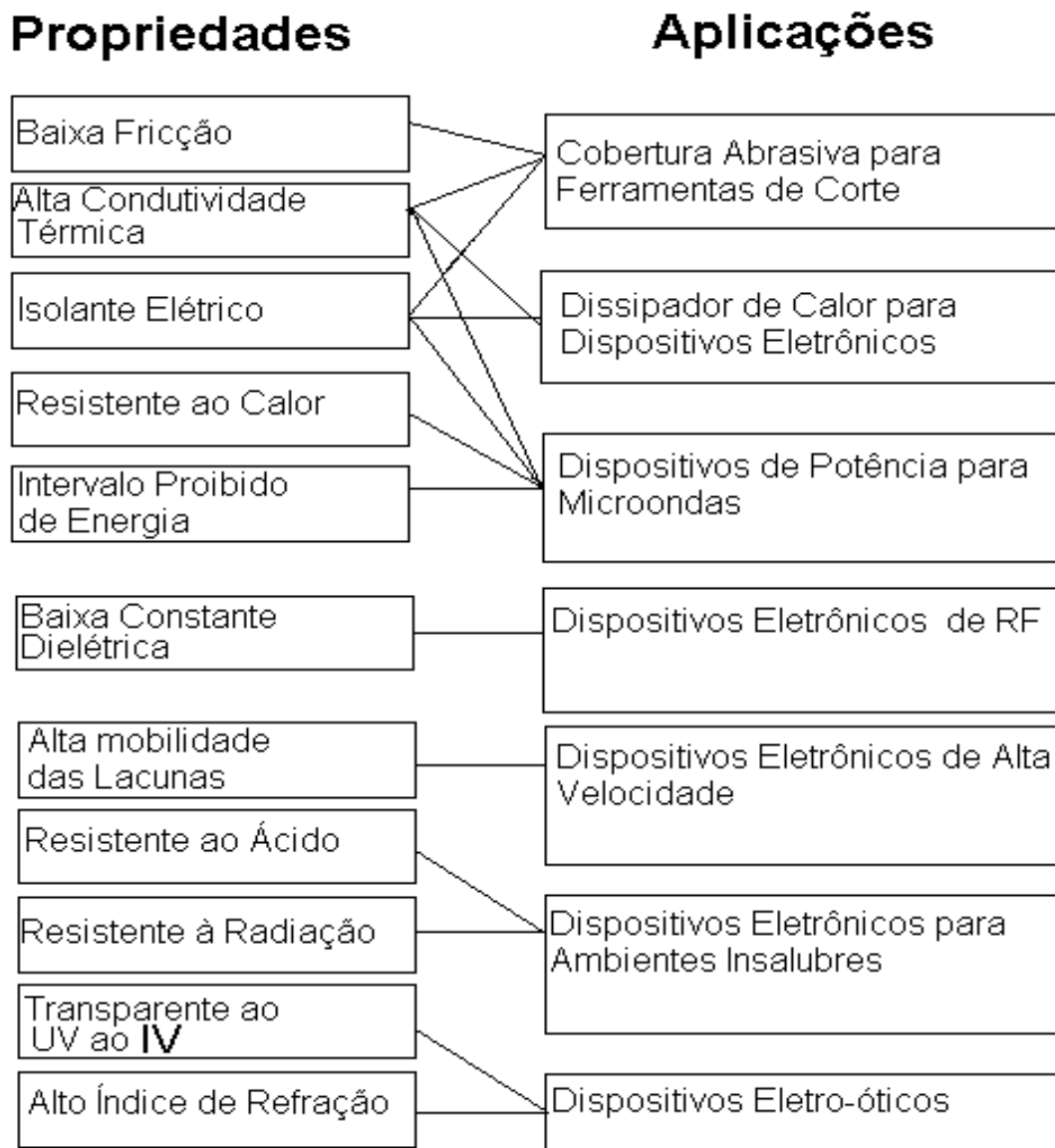


Figura 2.7: Possíveis aplicações dos filmes de diamante [9].

de e grandes dimensões, onde pureza e microestrutura são altamente controladas. O diamante depositado pode ter a forma de placas planas ou estruturas tridimensionais como cúpulas, e a pureza pode ser controlada de forma que possam ser usados como sensores eletrônicos. Podemos ver na figura 2.8 cúpulas de diamante CVD de 75mm de diâmetro e 2mm de espessura, e janelas óticas de 100mm de diâmetro.

Entre as aplicações mais recentes dos filmes de diamante CVD está o uso como janelas na transmissão de microondas, para transmissão de, por exemplo, 1MW de potência na frequência de 110GHz, como mostra a figura 2.9 um esquema do equipamento. Há aplicações como detetores de radiação para o uso em física de partículas de alta energia e dosimetria médica. O diamante CVD também é usado para recobrimento de ferramentas de corte para usinagem de materiais não-ferrosos altamente abrasivos, melhorando significativamente a performance e a durabilidade da ferramenta.

Portanto, as aplicações dos filmes de diamante CVD são inúmeras. A grande quantidade de pesquisa nesta área contribui para aumentar o entendimento sobre os processos químicos e físicos responsáveis pela nucleação e crescimento do diamante CVD, apesar de não estarem totalmente esclarecidos até o presente momento. Sabe-se que o hidrogênio desempenha um papel relevante no processo e o desafio para a consolidação do uso do diamante CVD na indústria em larga escala está relacionado ao custo do processo, ao aumento da taxa de crescimento, ao controle das condições de deposição para determinada aplicação, etc.

2.1 Técnicas para Deposição Química a Vapor



Cúpula hemisférica de diamante CVD, com 75mm de diâmetro e 2mm de espessura.



Janela de diamante CVD com 100mm.

Figura 2.8: Dispositivos de diamante CVD [10].

Janela de diamante
CVD ligada a uma
flange de ultra-alto-vácuo.



Tubo Gyrotron com
potência de saída de 1MW
e janela de diamante CVD.



Figura 2.9: Aplicações dos filmes de diamante [10].

A técnica de deposição química a vapor é usada para produção de filmes e consiste em dissociar um gás, formando um composto a partir dos gases dissociados. Este novo composto tem características diferentes do gás de origem. Entre as mais variadas aplicações da técnica CVD a produção de filmes de diamante é uma delas.

A seguir serão apresentadas, resumidamente, algumas das técnicas utilizadas para deposição de diamante via CVD.

2.1.1 Processos Auxiliados por CVD de Filamento

A energia necessária para dissociar os gases no reator CVD é fornecida por um filamento aquecido. Este tipo de equipamento é relativamente barato e simples, e está representado na figura 2.10. As misturas gasosas no interior do reator são compostas basicamente de hidrogênio e hidrocarbonetos, a fração atômica de carbono fica em torno de 0,5%. Em alguns casos, uma pequena fração de oxigênio e/ou outros gases é utilizada.

As temperaturas típicas do filamento variam de $2000^{\circ}C - 2300^{\circ}C$ e o material geralmente empregado como filamento é tungstênio sendo o rênio utilizado em aplicações mais específicas.

Alguns radicais originários da decomposição das moléculas do gás pelo filamento se deslocam por gradiente térmico e/ou elétrico, em direção ao substrato, que está a uma temperatura em torno de $800^{\circ}C - 1000^{\circ}C$. Esta temperatura pode ser obtida pela radiação vinda do filamento ou por outros elementos aquecedores. É sobre este substrato que nucleia e cresce o filme de diamante.

Um dos métodos utilizados para aumentar a taxa de nucleação e de crescimen-

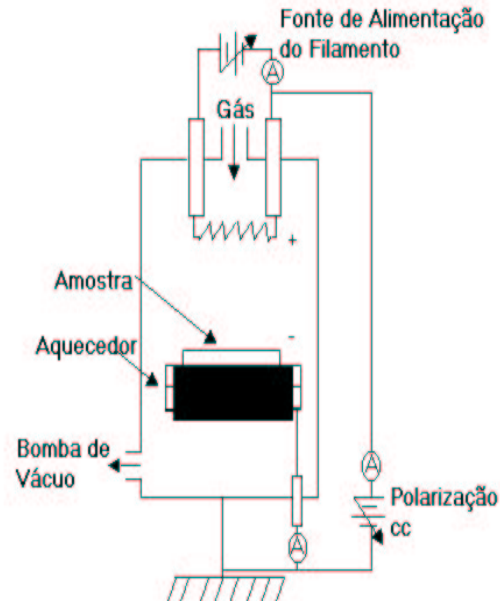


Figura 2.10: Diagrama do CVD térmico auxiliado por polarização elétrica.

to do filme de diamante consiste em aplicar uma diferença de potencial entre o filamento e o substrato, direcionando o fluxo das espécies ionizadas. Dependendo da polarização, pode-se modificar a taxa de crescimento e a qualidade do filme.

2.1.2 Processos Auxiliados por Tocha

No processo de síntese auxiliado por tocha, a energia para dissociação é fornecida pela combustão numa tocha de oxiacetileno. O equipamento todo consiste numa tocha comercial e um substrato resfriado com água gelada, ao ar, com temperatura controlada. Há equipamentos mais sofisticados que possuem medidores da quantidade de fluxo dos gases participantes do processo: O_2 e C_2H_2 . Podemos ver um esquema do equipamento na figura 2.11. A grande vantagem deste método é a produção de filmes de diamante ou microcristais a pressão ambiente. A desvantagem é a limitação da área de deposição pelo tamanho da tocha e a

existência de uma distribuição radial do tamanho e da densidade de deposição dos microcristais, que variam como uma função da distância ao centro da chama [11].

Nestas tochas, oxigênio e acetileno são misturados e formam uma chama, constituída basicamente por duas partes, uma parte denominada de chama interna e outra de chama externa como mostra figura 2.11(a). Na chama mais externa ocorre a combustão completa, e na chama mais interna a combustão incompleta. A chama mais interna é considerada um plasma, que contém muitos dos radicais de hidrocarbonetos responsáveis pela síntese do diamante.

A taxa de crescimento e a qualidade do filme dependem, principalmente, da temperatura do substrato ($500^{\circ}C$ - $1200^{\circ}C$) e da quantidade de oxigênio e acetileno. Como o fluxo de calor da chama tem uma potência em torno de $2kW$ (dependendo da área), o resfriamento do substrato é necessário para que a temperatura dele permaneça entre $500^{\circ}C$ - $1200^{\circ}C$, necessária para nucleação de diamante. As medidas da temperatura do substrato podem ser realizadas via termopar ou com um pirômetro de duas cores. Uma das vantagens de se usar o pirômetro é que a emissividade é alterada com o crescimento do filme e com isto temos uma medida da variação da taxa de crescimento do filme em função da temperatura do substrato [12].

Muitos experimentos usam a configuração onde o eixo da chama é perpendicular ao substrato. Existem trabalhos que tentam aprimorar a técnica e uma destas formas foi estudar o efeito do ângulo da tocha relativo ao substrato [8]. Também há equipamentos que fazem uma espécie de varredura da chama sobre o substrato aumentando assim área de deposição [8].

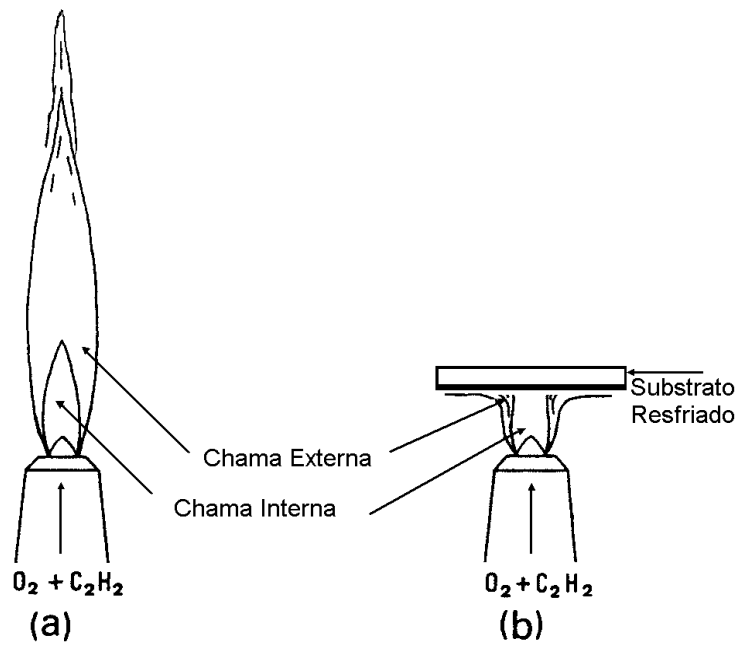


Figura 2.11: No ítem (a) o que temos são as partes da chama, em (b) temos partes do equipamento.

2.1.3 Processos Auxiliados por Plasma

No método de síntese de diamante CVD auxiliado por plasma, as fases gasosas são dissociadas por plasma gerado por radiofrequência, descarga por corrente contínua ou microondas [13]. Falaremos com mais detalhes sobre o equipamento a plasma gerado por microondas no capítulo três, pois este é o método utilizado neste trabalho.

2.2 A Deposição de Diamante no Processo CVD

O processo de deposição via CVD inicia com a nucleação dos grãos de diamante seguido do crescimento destes grãos que podem coalescer e formar o filme. A deposição adicional serve para aumentar a espessura do filme através do aumento de tamanho dos grãos com o fornecimento contínuo de átomos de carbono.

A figura 2.12 esquematiza o que ocorre em um reator de síntese de diamante via CVD, usando por exemplo, metano e hidrogênio. Podemos ver na figura que há uma região de ativação dos gases, que pode ser realizada via plasma, tocha ou filamento. As espécies resultantes da ativação são transportadas por um fluxo forçado, por difusão ou convecção, através do reator em direção ao substrato.

Quando parte destas espécies alcança a superfície do substrato, alguns fenômenos podem ocorrer: adsorção, difusão de espécies na superfície do substrato, desadsorção de espécies da superfície, e reações químicas, que podem ser vantajosas ou desvantajosas para o crescimento do filme de diamante. O que ocorre na superfície do substrato é uma função complexa da temperatura do substrato, da

sua estrutura e da composição das espécies.

Diferentemente do que acontece durante o crescimento de outros cristais por CVD, o diamante possui características específicas. Entre as características que diferenciam o crescimento de diamante pelo processo CVD quando comparado ao crescimento de outros cristais estão: a relação entre os átomos de carbono, que podem formar ligações diferentes devido às hibridizações sp , sp^2 , sp^3 dos elétrons de valência. O diamante é uma forma cristalina de carbono sp^3 e é termodinamicamente metaestável nas condições usadas no CVD (a forma estável nestas condições seria grafítica). Outra característica peculiar é a probabilidade relativamente alta de que as espécies gasosas (geralmente contendo hidrogênio e carbono) envolvidas no processo sejam moleculares, e não atômicas, pois a afinidade entre hidrogênio e carbono é grande [8].

A seguir apresentamos uma descrição detalhada sobre as duas etapas do processo de crescimento de filmes via CVD: a nucleação e o crescimento do filme.

2.2.1 Nucleação

Durante esta fase, as condições iniciais do processo CVD determinarão propriedades como: tamanho de grão, determinada pela densidade de nucleação inicial, orientação dos grãos relativa ao substrato, influenciada pela afinidade entre o diamante e o material do substrato, assim como o grau de aderência do filme. Estes são fatores importantes na aplicabilidade do filme.

Como, nas condições do processo CVD, a fase diamante não é estável, a nucleação ocorre a partir de flutuações estatísticas. É através do surgimento de núcleos críticos, com tamanho acima daquele cuja probabilidade de crescer seja

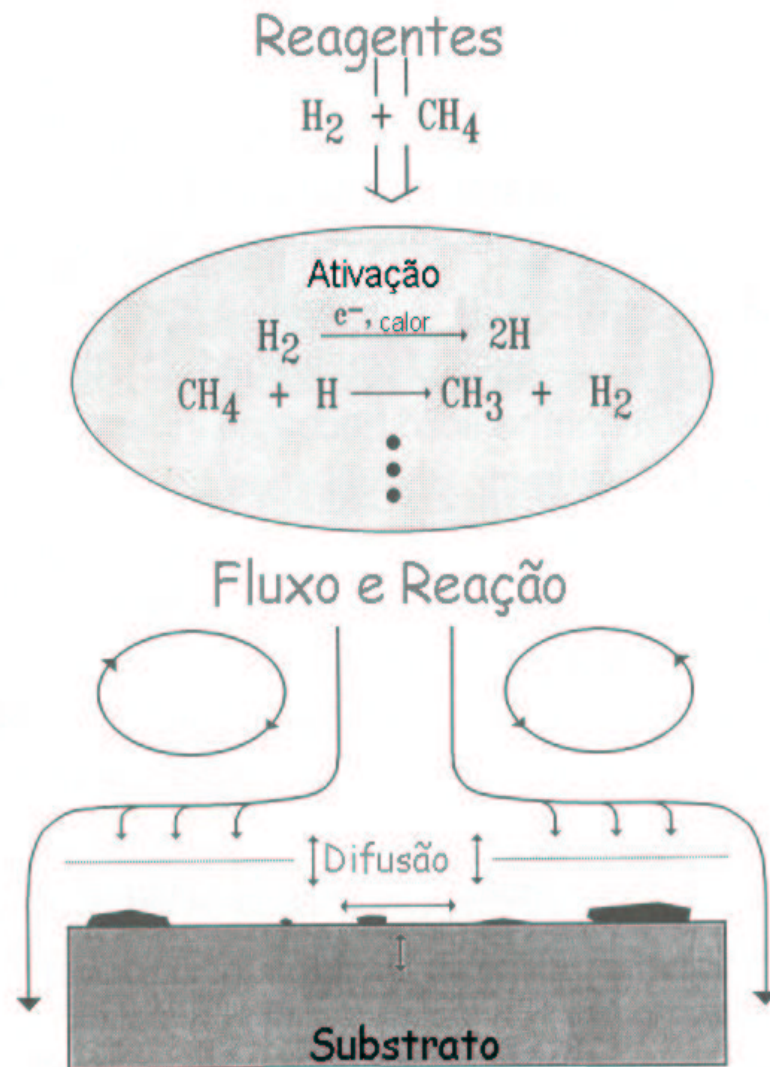


Figura 2.12: Reação dos gases no interior de um reator CVD [14].

maior que a de ser absorvido, que temos o início do processo de nucleação. Diferentes fases concorrem durante o processo, incluindo a formação de núcleos de grafite, de diamante, de carbono amorfo, de reações com o substrato, etc., cada uma com sua respectiva energia livre de Gibbs.

Existem modelos que descrevem o processo de nucleação do diamante CVD [1, 15, 16]. O modelo que vamos considerar consiste na teoria clássica da nucleação. Esta teoria prevê a formação de núcleos críticos com formato esférico e considera o caso mais simples de transformação cuja mudança de fase é de vapor para líquido. Na teoria clássica a gota líquida é considerada como sendo uma esfera, apresentando densidade do líquido em volume até uma superfície geométrica que possui um determinado limite [9]. Os núcleos são formados a partir da adição de átomos na superfície. Para descrever o processo trabalhamos com a energia livre de Gibbs, uma vez que o processo que é um modelo geral de nucleação CVD ocorre a pressão total e temperatura constantes. Um núcleo com raio crítico está em equilíbrio instável com a fase vapor. Gotas com raio menor que um determinado raio crítico (r_C), tendem a evaporar uma vez que a energia livre do sistema aumenta com o tamanho do raio da gota. Porém, gotas com raio maior que o r_C tendem a crescer pois a energia livre do sistema diminui com o acréscimo no número de átomos. É importante notar que este processo ocorre em locais saturados da fase vapor. Em processos não saturados o aumento da esfera acarreta em um aumento na energia livre e assim não há formação de núcleos, conforme representado na figura 2.13.

A teoria supõe que o crescimento ou diminuição do núcleo seja por acréscimo ou perda de átomos individuais de forma que um núcleo estável seja formado como resultado de flutuações favoráveis. No estágio inicial da transformação,

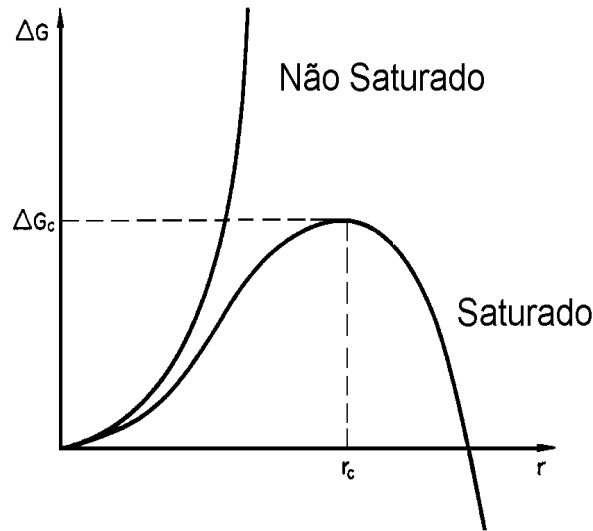


Figura 2.13: Gráfico da energia livre em função do raio da gota [9].

pode ser estabelecida uma distribuição quase estacionária de núcleos de vários tamanhos, sendo que a concentração destes núcleos, bem como a forma deles, variam lentamente com o tempo. A teoria considera dois tipos de nucleação, uma denominada homogênea e outra heterogênea. A nucleação homogênea supõe que gotas de líquido se formam no interior do vapor espontaneamente e o processo pode ocorrer com a mesma probabilidade em todas as partes do sistema. A nucleação heterogênea ocorre em partículas de pó ou outras impurezas que possam estar presentes no sistema. Tais impurezas atuam no sentido de minimizar a energia livre crítica mínima necessária para a formação dos núcleos. Considera-se que, na prática, são as heterogeneidades que atuam como centros nucleadores. Os pontos onde se inicia a nucleação, ou seja, os embriões, são chamados de centros nucleadores ou sítios de nucleação.

O mecanismo de deposição de diamante via CVD é muito complexo, fora do equilíbrio termodinâmico. Este modelo apenas auxilia no entendimento do pro-

cesso, enquanto estudos específicos tentam explicar com mais detalhes o processo CVD.

Durante este processo ocorre a combinação de vários fatores como supressão da formação de núcleos de grafite, estabilização dos núcleos de diamante e ataque preferencial de carbono sp^2 . Para que tudo isto ocorra é necessária uma grande quantidade de hidrogênio molecular e uma supersaturação de hidrogênio atômico (resultado da ativação térmica). O hidrogênio molecular pode reduzir a pressão parcial de espécies favoráveis à nucleação de grafite (tais como hidrocarbonos aromáticos policíclicos). Além disto, a supersaturação de hidrogênio atômico provavelmente causa terminações -H na superfície diamante ou em núcleos de diamante e isto diminui o número de ligações carbônicas. Como resultado disto há diamante ou pequenos aglomerados que podem ser estabilizados à baixa pressão via CVD onde o diamante é metaestável em relação ao grafite.

A formação de grafite e diamante é influenciada pela supersaturação de hidrogênio em carbono, pela temperatura do substrato, por fatores cinéticos e termodinâmicos. Misturas gasosas com baixa proporção de carbono em hidrogênio e alta temperatura do substrato geralmente favorecem o crescimento de diamante de alta qualidade, com baixo número de defeitos. A taxa de nucleação depende, também, da natureza do substrato. Em geral, uma alta taxa de nucleação implica em grãos pequenos, enquanto que baixa densidade de nucleação possibilita o crescimento de grãos maiores.

Quando adicionado ao processo o oxigênio reduz a proporção entre C/H e aumenta o ataque ao carbono sp^2 , resultando em cristais com uma quantidade menor de defeitos [17].

Existem experimentos que comprovam a nucleação de diamante ainda na fase

gás [18], ou seja, os núcleos de diamante já formados que alcançariam o substrato. A nucleação, de diamante ou grafite, na fase gás é mais provável em ambientes saturados de carbono. Condições favoráveis a este tipo de nucleação podem ocorrer devido à alta concentração de carbono ou baixa temperatura do substrato. Como resultado deste tipo de nucleação, temos diamante com uma larga concentração de defeitos planares, grafitização e/ou inclusões amorfas. Núcleos de grafite favorecem a formação de carbono sp^2 no substrato, enquanto núcleos de diamante formados na fase gás estão aleatoriamente orientados, pois não há ligações fortes entre os núcleos e o substrato. A consequência deste tipo de nucleação são filmes de baixa qualidade.

A nucleação na fase gasosa poderia explicar a nucleação de diamante em substratos que não sejam diamante. Matsumoto [19] sugeriu que ligações de hidrocarbonetos fechados na forma de gaiolas com ligações sp^3 podem funcionar como núcleos de diamante. Tais compostos são o adamantano, que pode levar a cristais simples de diamante, o tetraciclododecano e o hexaciclopentadecano dando cristais geminados conforme podemos ver na figura 2.14. Estas moléculas possuem seis anéis carbônicos, dispostos ou na forma de cadeira, ou de bote, ou até uma combinação dos dois. Também há outros compostos citados como potenciais nucleadores de diamante.

Piekarczyk [20] descreve o processo de nucleação do diamante a partir de um processo químico, com policondensação de macromoléculas e hidrocarbonetos policíclicos saturados que são moléculas idênticas a cristais simples de diamante. As moléculas de polimantano descritas no processo seriam, adamantano: $C_{10}H_6$, diamantano: $C_{14}H_{20}$ e triamantano $C_{18}H_{24}$. Além do modelo considerar temperatura e pressão constantes, considera que o substrato contém sementes de diamante ou

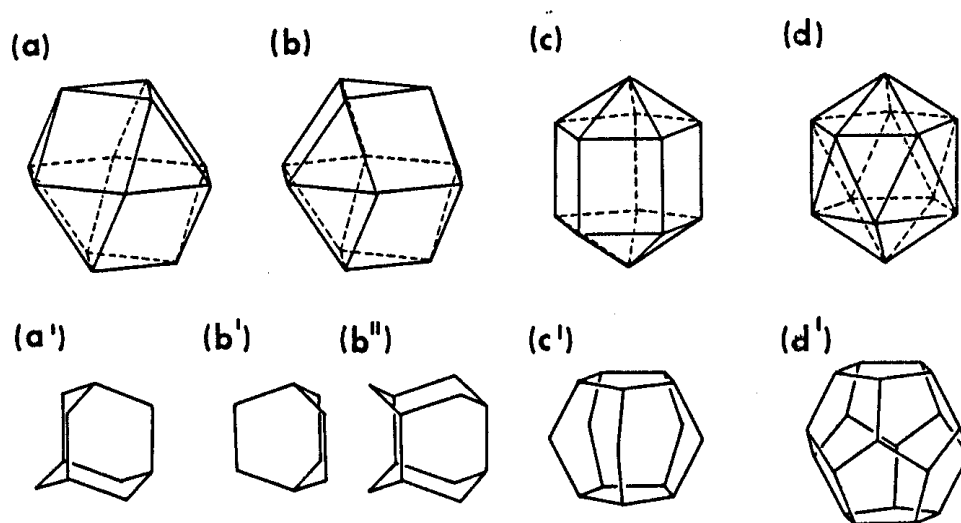
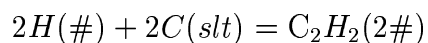


Figura 2.14: De a-d temos exemplos de partículas de diamante geminados e de a' - d' o hidrocarboneto correspondente na forma de gaiola compondo o análogo molecular e núcleo proposto para cristais simples e geminados de diamante. Figura extraída da referência [13].

outros fragmentos que servem como sítios nucleadores.

Segundo o modelo, o processo de formação de diamante CVD em um substrato, de uma forma simplificada, acontece em três etapas, depois de dissociado o gás:

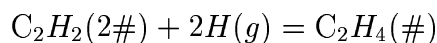
1. Químioabsorção de carbono dissolvido na fase gás e subsequente formação de aglomerados de carbono não saturados (com ligações sp^2) em uma superfície cristalina com sementes de diamante e terminações H, assim há formação de macromoléculas de polimantano:



Neste caso $H(\#)$ representa o hidrogênio preso às sementes de diamante, ou

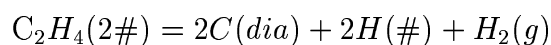
outro material, no substrato. O $C(slt)$ é o carbono dissolvido na fase gasosa, e o polimantano resultante do processo e que ficou preso à superfície é: $C_2H_2(2\#)$.

2. A hidrogenação de aglomerados não saturados, isto é, conversão de aglomerados não saturados em saturados (contendo somente ligações sp^3) pelo impacto de hidrogênio atômico.



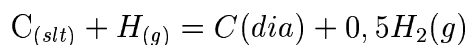
Nesta reação temos o produto da reação anterior, $C_2H_2(2\#)$, reagindo com hidrogênio gasoso, que resulta em $C_2H_4(\#)$. Esta macromolécula fica presa ao substrato e contém ligações sp^3 .

3. Coalescência de aglomerados saturados resultando na formação de uma nova camada de carbono com hibridização sp^3 com estrutura diamante e, simultâneo a isto, recriação de terminações H na superfície do cristal de diamante.



Finalmente, o produto da etapa 3 coalesce e forma carbono diamante, $C(dia)$, hidrogênio gasoso, $H_2(g)$, e novamente hidrogênio atômico que continua ligado a superfície na camada de diamante formada, podendo servir como precursor da nova camada de diamante.

Podemos resumir o processo todo em apenas uma reação,



É importante ressaltar que, de acordo com o modelo, somente aglomerados

não saturados que estão quimicamente ligados na superfície do substrato são convertidos em aglomerados saturados e conseqüentemente coalescem e formam uma camada de diamante. Outros aglomerados não saturados e possíveis carbonos com estrutura sp^2 grafítica, que não são quimicamente ligados, são atacados e removidos da superfície pelo impacto de hidrogênio atômico. Quando a taxa de deposição de espécies de carbono é maior que a taxa de ataque químico pelo hidrogênio atômico, parte da estrutura grafítica é incorporada ao filme de diamante, como uma segunda fase.

Este modelo consegue explicar importantes observações experimentais, tais como: i) a necessidade de ativar o gás, gerando espécies atômicas; ii) o processo CVD é independente do processo empregado para ativar o gás; iii) o diamante CVD é, a princípio, independente do tipo de gás hidrocarboneto utilizado como fonte de carbono; iv) durante o processo pode haver também a deposição de carbono grafítico; v) o diamante pode ser depositado na fase gasosa, que não contém fase saturada para diamante; vi) a deposição de diamante pode acontecer com o ataque concomitante ao grafite; vii) temperaturas relativamente altas são necessárias para depositar diamante; viii) resíduos de diamante ou outros materiais podem ficar no substrato e servirem como sementes para crescer diamante, ou seja, o modelo permite a existência de sítios nucleadores.

De acordo com o autor deste modelo, o crescimento de diamante via CVD é conseqüência de um processo de deposição química pela adição de macromoléculas de polimantano. Como o resultado acaba sendo a formação de cristais de diamante nas superfícies que têm terminações H , às quais são ligadas as macromoléculas de polimantano, o processo torna-se idêntico ao de crescimento de cristais formalmente conhecido.

As constatações experimentais mostram que, na presença de gás hidrocarboneto devidamente ativado, e em proporções adequadas de H e C, ocorrerá a nucleação de diamante. Esta nucleação, entretanto, depende da natureza do substrato e de sua temperatura, a qual deve estar na faixa de 600°C a 1000°C (dados para o silício) [9].

A nucleação e a taxa de crescimento de cristais isolados são inicialmente dependentes do substrato, enquanto a taxa de crescimento do filme policristalino já coalescido não. Isto sugere que a formação e crescimento de cristais isolados, anteriores ao crescimento do filme, é afetada pela interação com o substrato no ambiente onde é crescido o filme.

Em estágios anteriores ao do crescimento do filme, a densidade de nucleação de diamante é influenciada pelo balanço entre o fluxo de carbono na superfície do substrato, o ataque ao carbono depositado, a difusão de carbono no volume do substrato e a migração de carbono na superfície. Estes fatores controlam a concentração de carbono na superfície e a taxa de chegada deles em núcleos de diamante existentes.

Somente depois de algum crescimento dos grãos é que a superfície fica coberta por cristais e então ocorre a formação do filme policristalino. O tamanho do cristal e a sua morfologia são limitados pelo espaço disponível entre os cristais, e isto está correlacionado com a densidade de nucleação [15]. Quando a taxa de nucleação é alta, o filme policristalino contém alta densidade de pequenos cristais. Depois do filme ter coalescido o processo de crescimento dos grãos já existentes, pela difusão de carbono, passa a ser dominante frente à nucleação. Quando a taxa de nucleação é baixa, os cristais de diamante ficam isolados e crescem pela difusão adicional de carbono, podendo não ocorrer a coalescência do filme. O

tamanho do cristal é, normalmente, inversamente proporcional à densidade de nucleação, mas existem outros fatores que influenciam no crescimento do cristal, tais como defeitos no cristal ou construção de cristais adjacentes a ele.

Efeito do Substrato na Nucleação

Os substratos para crescimento de diamante podem ser o próprio diamante ou outros materiais. A nucleação nestes outros materiais geralmente é iniciada através de pré-tratamento do substrato. Os substratos são riscados com pastas de diamante, ou sofrem uma ultrassonificação numa suspensão com álcool e pó de diamante. O substrato em geral passa por um processo de limpeza antes de ser submetido à deposição de diamante (ultrassonificação com álcool por exemplo). Durante o pré - tratamento pode ocorrer semeadura (“seeding”) de pó de diamante sobre o substrato antes dele ser submetido à deposição, o que acaba aumentando a densidade de nucleação.

Para melhorar o processo de nucleação e crescimento de diamante nos materiais, se faz necessário entender o que ocorre nas camadas intermediárias, entre o substrato/diamante, como a possível formação de carbonetos, por exemplo. Sabe-se que metais refratários (Ti, Zr, Hf/V, Ta/Cr, Mo, W) formam carbonetos estáveis na presença de carbono ou hidrocarbonetos [1]. A alta estabilidade e a baixa solubilidade do carbono nestes materiais possibilita a formação de camadas de carbonetos intermediárias. A taxa de formação de carboneto na camada de crescimento é influenciada pela temperatura do substrato, pela concentração de carbono e pelo coeficiente de difusão do carboneto em particular. Em substratos metálicos que não formam carbonetos estáveis, porém podem dissolver carbono, a

difusão de carbono ocorre até que todo o substrato esteja saturado dele. O tempo necessário para saturação aumenta com a espessura do substrato. A difusão de carbono no substrato pode atrasar o início da nucleação, pois somente depois de uma certa estabilidade do substrato ser alcançada é que os núcleos estáveis de diamante serão formados. A nucleação do diamante começa com a carbonetação da superfície. Pequenos riscos feitos nestas superfícies podem acelerar a formação local de carbonetos, promovendo assim o início da nucleação de diamante [1].

Existe uma correlação entre o início da nucleação e o coeficiente de difusão do carbono no substrato. Sugere-se que o período de indução (início da nucleação de diamante) esteja relacionado à saturação de carbono na superfície do substrato e ao alcance de uma superfície de concentração crítica de carbono, no substrato, necessária para a provável formação e sobrevivência de núcleos críticos estáveis em substratos sem sementes de diamante, ou o rápido crescimento em superfícies com sementes. Os substratos que formam carbonetos que possuem baixas taxas de difusão de carbono exibem uma nucleação mais rápida. Na figura 2.15 o que temos é a carbonetação de metais refratários. O que se observa é que no início, antes da nucleação, existe carbono se difundindo no substrato formando uma pequena camada de carboneto. Conforme se adiciona carbono no processo esta camada de carboneto vai ficando mais espessa, e surgem pequenos núcleos de diamante. Depois de formada uma camada saturada de carboneto no substrato o que temos é uma porcentagem menor de carbono difundindo-se pelo substrato e uma quantidade maior de carbono disponível para o crescimento dos núcleos de diamante na superfície.

A nucleação em substratos que não têm resíduos de diamante ocorre em bordas, deslocamentos, degraus ou qualquer outra espécie de defeito de ligações e su-

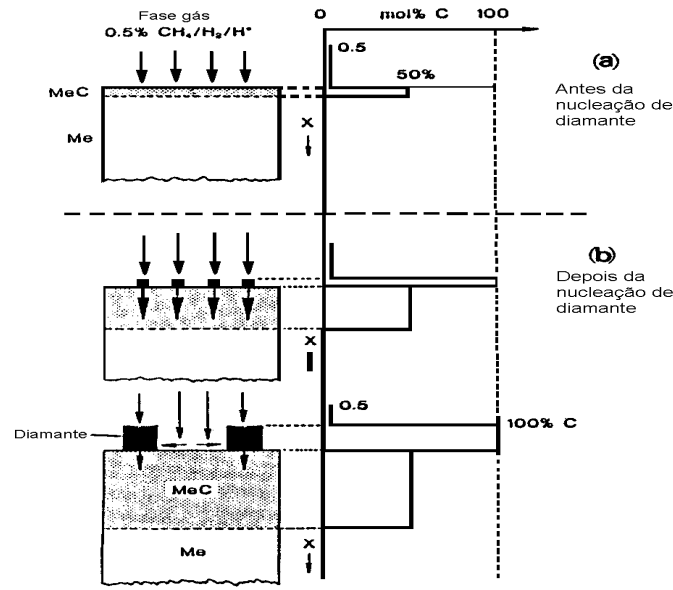


Figura 2.15: Carbonetação de metais refratários. Figura adaptada da referência [13].

perfícies de alta energia com alta densidade de ligações não saturadas e baixo número de coordenação. Vários resultados sugerem que a nucleação do diamante em substratos não riscados requer a existência de certos tipos de características ou sítios de defeitos, e que a topografia da característica é importante. Há uma relação entre o tamanho dos riscos e a densidade de nucleação. Existem trabalhos que comprovam que a estabilização de núcleos de carbono críticos ocorre em riscos com tamanhos de 5nm à 15nm [21]. Riscos menores têm uma influência negativa no processo de nucleação, possivelmente pela desestabilidade dos núcleos pela difusão de carbono. Se fragmentos de diamantes estáveis estiverem inseridos nos riscos do substrato, então a nucleação em amostras riscadas é, na verdade, homoepitaxial. Cristais crescidos em substratos riscados parecem ter um sítio simples de nucleação.

Alguns substratos são polidos antes de sofrerem deposição. Estudos mostram

que existe uma relação entre o tamanho da partícula usada para polimento do substrato e o tempo que foi realizado este polimento com a densidade e a qualidade dos filmes de diamante [22]. Os resultados indicam que, se aumentar o tamanho da partícula usada para o polimento, a densidade de nucleação diminui, enquanto um aumento no tempo de polimento aumenta a densidade de nucleação para partículas de até $1\mu m$. Os pesquisadores encontraram também um ponto de saturação entre o tempo de polimento ($10min$) e a densidade de nucleação ($2,3 \times 10^8/cm^2$) para partículas de $1\mu m$.

A presença de uma diferença de potencial que favoreça o fluxo de partículas carregadas em direção ao substrato nos equipamentos CVD de filamento ou a plasma aumenta a nucleação e crescimento. O bombardeamento com elétrons pode aumentar a taxa de desabsorção de hidrogênio das ligações de diamante da superfície do substrato, ou filme quando este já se formou, e então acelerar o número de carbonos na face diamante. Isto pode resultar no aumento dos hidrocarbonetos reativos próximos à superfície, ou pode acelerar o ataque às ligações sp^2 na interface. Há também estudos que mostram que a corrente do feixe de elétrons aquece o substrato de silício e auxilia a nucleação.

A densidade de nucleação do diamante é fortemente afetada pelo balanço entre o fluxo de carbono e a superfície do substrato, o ataque ao carbono depositado, a difusão de carbono no volume do substrato, e a migração de carbono na superfície. Estes fatores controlam a concentração de espécies carbônicas na superfície e suas taxas de chegada em núcleos de diamante pré-existentes. O crescimento é controlado pela chegada e mobilidade das espécies contendo carbono no substrato.

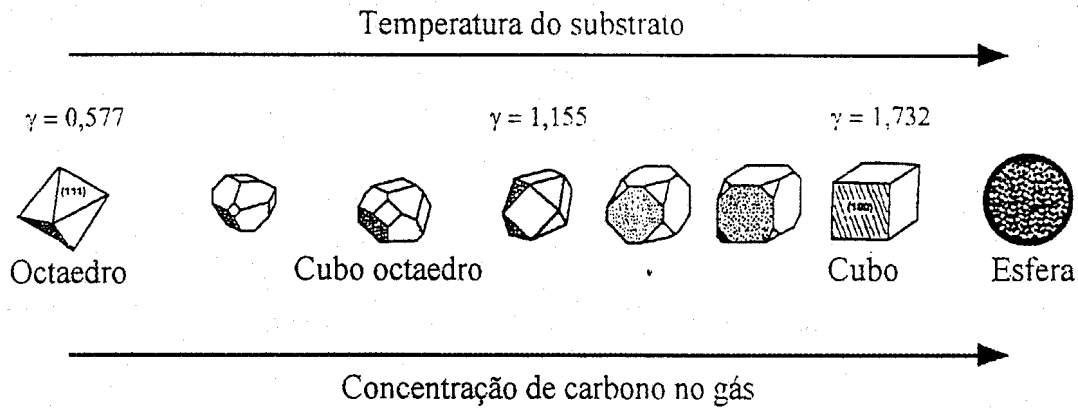


Figura 2.16: Esquema da dependência da morfologia com a concentração de carbono e com a temperatura; onde γ é igual a $R\{111\}/R\{100\}$, que é a razão entre a taxa de crescimento dos planos $\{111\}$ e $\{100\}$ [9, 23].

2.2.2 Crescimento

Neste processo podem ser identificadas duas etapas: o crescimento das partículas oriundas da nucleação, e o crescimento do filme propriamente dito. Inicialmente as partículas aumentam de tamanho pela incorporação de átomos adicionais de carbono, até eventualmente se tocarem e cobrirem a superfície. Esta etapa é chamada de coalescência. Depois disto ocorre o efetivo processo de crescimento do filme. Cada plano cristalográfico apresenta uma taxa de crescimento distinta, o que resulta em diferentes morfologias, que dependem da razão entre a taxa de crescimento dos planos $\{111\}$ e $\{100\}$, definindo os hábitos cristalinos da superfície do filme. A razão depende da concentração do gás carbonáceo e da temperatura do substrato [23]. Como consequência, observa-se um aumento na rugosidade da superfície à medida que o filme vai ficando mais espesso. A figura 2.16 mostra como a morfologia depende da temperatura do substrato e das condições de deposição.

Um dos modelos propostos para descrever o processo de crescimento do filme via CVD considera o balanço dinâmico entre as espécies químicas existentes durante a deposição CVD. Ou seja, no ambiente supersaturado de carbono, há formação de várias espécies de carbono sólido, entre elas o diamante. Neste ambiente há hidrogênio em grande quantidade, que produz um ambiente reativo para remover ou suprimir o carbono que não está na forma de diamante, ou por ataque direto ao carbono sólido, ou convertendo as ligações sp^2 da superfície em sp^3 . A figura 2.17 exemplifica o processo [13]. No balanço dinâmico temos o ambiente gasoso e no substrato as espécies concorrentes: diamante (sp^3), carbono amorfo e grafite (sp^2).

Existem muitos trabalhos que modelam o crescimento de diamante CVD [13, 24]. Olson [24], por exemplo, descreve o crescimento do diamante nas seguintes etapas:

- a) carbonização da superfície;
- b) deposição desordenada de carbono na superfície;
- c) ataque ao carbono desordenado por hidrogênio atômico;
- d) conversão da superfície de diamante carbonizada em sítios de crescimento de diamante pela inserção de hidrogênio atômico.
- d) a nova carbonização da superfície.

O modelo trabalha com sítios de nucleação pré-existentes e o aparato experimental deposita hidrogênio e carbono atômico por ciclos. Os desenhos a seguir (figura 2.18) esquematizam as etapas de crescimento. A figura 2.18 (a) mostra o diamante já formado com um defeito que seria o sítio de crescimento. Na figura 2.18 (b) a amostra seria exposta ao carbono atômico, resultando em alguns carbonos ligados na superfície da fase diamante, enquanto outros deixariam a superfície

Modelo Balanço Dinâmico

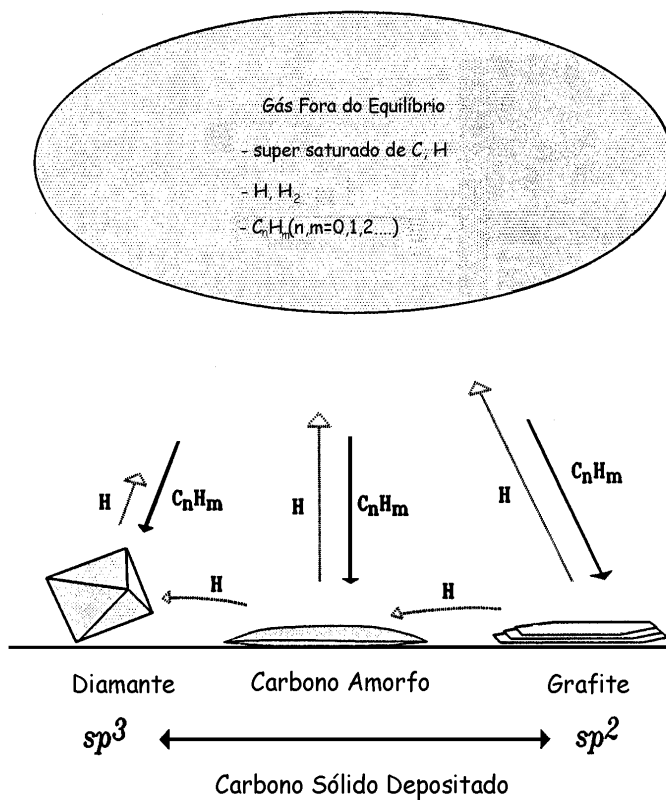


Figura 2.17: Modelo do balanço dinâmico [13].

carbonizada. Além disso, haveria átomos de carbono ligados desordenadamente na superfície carbonizada. A figura 2.18 (c) mostra a superfície recebendo uma camada de hidrogênio atômico que ataca os carbonos da fase desordenada. O resultado da exposição da superfície carbonizada ao hidrogênio atômico é a conversão de espécies carbônicas em sítios de crescimento.

Os detalhes deste processo são dependentes da natureza dos sítios de crescimento, e da natureza das espécies carbônicas da superfície, ambos desconhecidos. No desenho 2.18 (d) temos um esquema que simula a camada de crescimento de diamante com espécies de carbono convertidas em diamante por reações com o hidrogênio atômico. A superfície novamente é exposta ao carbono atômico formando uma camada que se liga ao diamante e uma outra que se liga ao carbono desordenado, e assim sucessivamente. Num reator CVD estas etapas ocorreriam simultaneamente, espécies carbônicas alcançam o diamante, formam uma superfície de diamante carbonizada, e o hidrogênio atômico do ambiente acaba atacando o carbono desordenado do filme, convertendo a região carbonizada em diamante e, ocasionalmente, atacando a superfície carbonizada e a de diamante.

Este modelo sugere que os mecanismos que determinam o crescimento dos filmes ocorrem na superfície do substrato, e não no ambiente gasoso. Entender este mecanismo de crescimento na superfície ainda é um grande desafio nesta área.

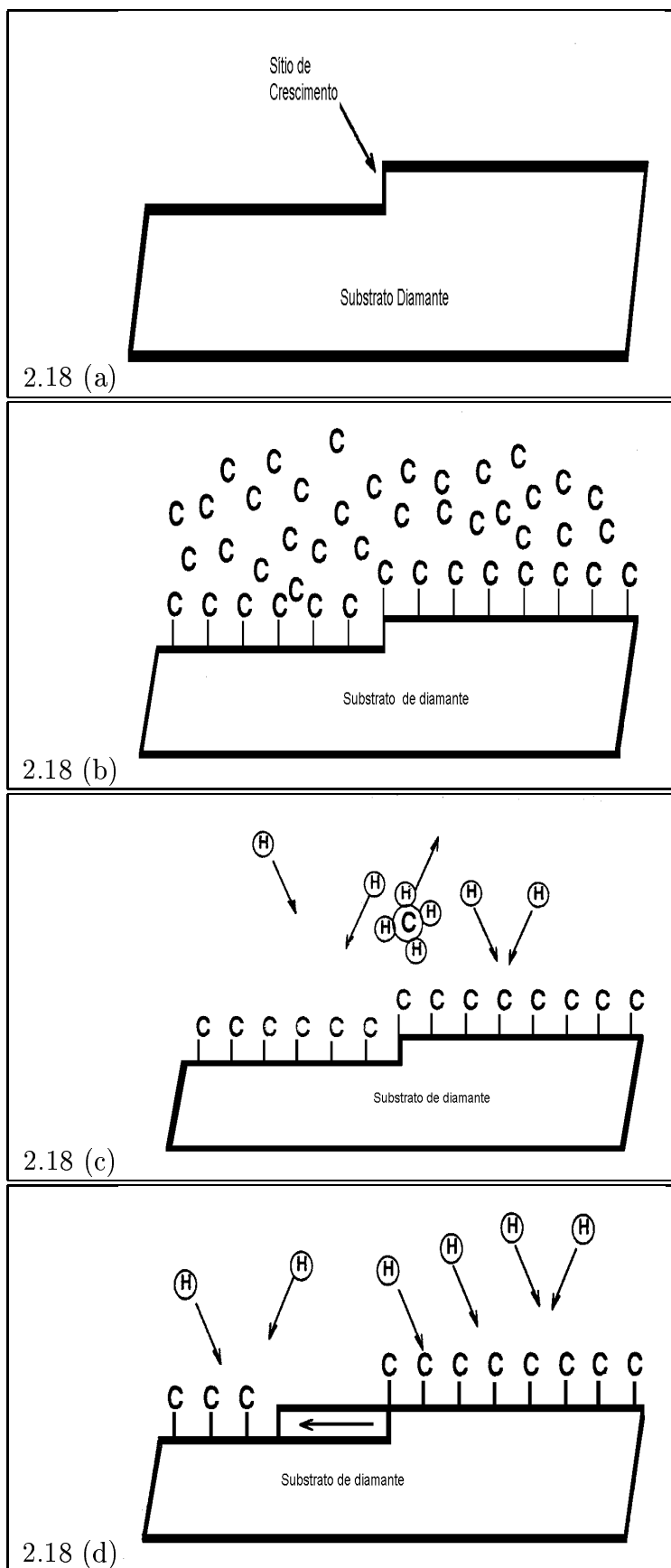


Figura 2.18: Esquema do processo de crescimento via CVD sugerido por Olson [24].

Capítulo 3

Procedimento Experimental

3.1 Funcionamento do Equipamento de Deposição Química a Vapor via Microondas

O equipamento de deposição química a vapor via microondas (*Microwave Chemical Vapor Deposition - MWCVD*) que usamos é um equipamento comercial fabricado pela ASTEX, o modelo é *AX5400 Plasma Deposition Source*, desenvolvido para depositar filmes de diamante. Na figura 3.1 podemos ver um esquema deste equipamento. O modelo inclui uma fonte de potência para geração da microondas na frequência de $2,45GHz$ (A5000), acoplada a uma câmara de deposição para amostras com até 5cm de diâmetro, sobre uma mesa ajustável. O fluxo de entrada dos gases é controlado, podendo atingir uma pressão de até $120Torr$.

A fonte para geração das microondas funciona com potência de até $5kW$ gerada por um magnetron. O magnetron é um dispositivo que funciona baseado

no movimento dos elétrons frente a influência combinada de campos elétricos e magnéticos e sua função é fornecer radiação na frequência de microondas.

A radiação produzida segue pelo guia de ondas e entra, através de uma janela de quartzo, na câmara de reação feita de aço contendo o gás em permanente fluxo. A energia da microonda é transferida às moléculas, dissociando o gás e formando o plasma. A geometria da câmara e as condições de deposição são otimizadas para que o plasma permaneça confinado na região central da cavidade, onde encontra-se o substrato para deposição do filme.

O plasma pode ser visualizado através de janelas na câmara de reação. O substrato é colocado na câmara sobre uma mesa móvel, cuja altura é ajustável para otimizar o confinamento do plasma. O controle de fluxo de entrada e saída de gases na câmara é automático e necessário para garantir a pressão adequada de forma a manter o plasma estável.

A temperatura do plasma gerado pode chegar a $5000^{\circ}C$. Todo o sistema é refrigerado por circulação de água gelada, inclusive o porta amostra de molibdênio.

No substrato onde é depositado o filme, a temperatura é medida por um pirômetro ótico, acoplado à câmara de reação através de uma pequena janela superior. O pirômetro utilizado funciona de forma tal que é “transparente” à temperatura do plasma, medindo apenas a temperatura do substrato abaixo do plasma. O pirômetro que usamos, Williamson série 9000, trabalha com dois comprimentos de onda muito próximos: $2,1\mu m$ e $2,4\mu m$ que corresponde ao intervalo de temperatura de $650^{\circ}C$ - $1200^{\circ}C$. Neste intervalo de comprimentos de onda, a temperatura do plasma, que situa-se entre $2000^{\circ}C$ e $5000^{\circ}C$, não interfere nas medidas de temperatura do substrato. Os pirômetros que medem dois comprimentos de onda minimizam os erros de medidas quando temos meios que interferem na refletivi-

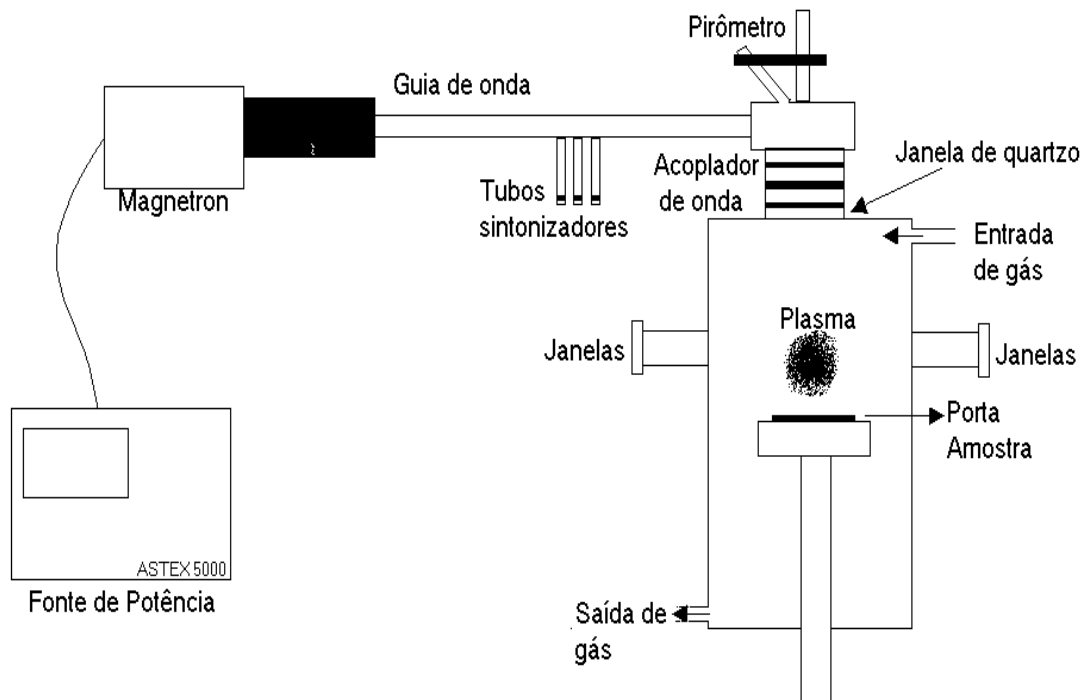


Figura 3.1: Esquema do Equipamento MWCVD.

dade da amostra. No caso do *MWCVD*, temos a janela de quartzo, o ambiente da câmara (que não é completamente transparente) e a própria emissividade do filme que é alterada enquanto ele está crescendo.

3.2 Procedimento Experimental

A preparação dos substratos que sofrerão deposição consiste em limpá-los com álcool e colá-los com cola de $h - BN$ (esta cola é uma mistura de $h - BN$ em pó com um pouco de álcool polivinílico, PVA, ambos diluídos em água) sobre o porta amostra de molibdênio, próprio do equipamento MWCVD. Antes de ser colocado na cavidade do MWCVD para deposição do filme, o conjunto é levado

a uma estufa a $60^{\circ}C$ para secagem da cola. Sobre a mesa ajustável do reator, trabalhamos com amostras de $2mm$ de altura, adequada para o acoplamento do plasma.

Após feito vácuo na cavidade ($\sim 0,1Torr$), coloca-se hidrogênio, a uma pressão de $10Torr$ e um fluxo de $50cm^3/min$, com a fonte de potência liberando uma energia de $500W$. A microonda gerada atravessa a janela de quartzo, é refletida no interior da cavidade e através de um ajuste manual, atinge-se o regime estacionário, acendendo o plasma.

O aumento manual da potência do equipamento vem acompanhado de um aumento manual da pressão de hidrogênio e do fluxo, provocando aumento da temperatura do plasma e da superfície da amostra, que é monitorada através do pirômetro ótico. Estudos mostram que a faixa de temperatura ideal para crescimento de filmes de diamante via CVD é de $700^{\circ}C$ a $1000^{\circ}C$ [9]. A condutividade térmica do substrato, que por um lado está em contato com a base refrigerada, e por outro está em contato com o plasma, determina sua taxa de aquecimento e sua temperatura. Quanto menor a condutividade térmica, maior a temperatura do substrato para determinada potência do plasma. É por isto que a potência emitida para alcançar a temperatura de deposição varia para cada substrato e por isto a relevância do monitoramento da temperatura pelo pirômetro.

Somente depois de alcançada a potência adequada para cada processo de deposição é que são inseridos os demais gases no interior da cavidade, no nosso caso, metano e oxigênio, aumentando a temperatura do plasma em torno de 10%. Segundo a literatura, as condições ideais para crescimento de bons filmes de diamante oscilam entre 98,5 – 99% de hidrogênio e 1 – 1,5% de metano [25]. Trabalhamos com fluxos de hidrogênio a $300scm$ (*scm, standart centimeter*

cubic minute, correspondente a unidade de fluxo padrão, equivalente a centímetro cúbico atmosfera por minuto), metano entre 20 e 30 *sccm* e oxigênio de 2 a 3 *sccm*, descritos como 300:20:2, ou 300:30:3, respectivamente hidrogênio, metano e oxigênio .

As espécies originadas na decomposição dos gases são levadas à superfície do substrato pelo gradiente térmico, uma vez que o plasma é extremamente quente e a base do porta amostra é refrigerada por circulação de água externa. O tempo de deposição determina a espessura do filme, porém a taxa de deposição depende de outros fatores.

Terminado o processo de deposição, corta-se o fluxo de metano e oxigênio, baixa-se lentamente a temperatura do plasma diminuindo a potência do reator e a pressão do hidrogênio. Uma variação abrupta destes parâmetros pode ocasionar tensões de origem térmica no filme. Durante o resfriamento do processo, o filme de diamante fica exposto ao plasma de hidrogênio que promove uma limpeza adicional na superfície do mesmo.

3.3 Substratos Cerâmicos

São poucos os materiais inertes à atmosfera agressiva do MWCVD. Reações químicas entre a superfície do substrato e o ambiente podem influenciar significativamente a nucleação do diamante, o crescimento e a adesão da camada final de diamante. Os materiais cerâmicos, por serem refratários, terem alto ponto de fusão e resistirem à atmosfera altamente reativa do ambiente CVD são fortes candidatos a servirem como substratos de deposição de filmes de diamante.

Cálculos termodinâmicos e experimentos mostram que substratos cerâmicos

podem ser reduzidos pelo hidrogênio ou carbono em metais, hidretos ou carbonetos, permitindo que se forme uma camada estável, considerada essencial para o crescimento de filmes de diamante. Procuramos investigar as transformações induzidas em diferentes compostos cerâmicos pela ação de carbono e hidrogênio em alta temperatura e baixa pressão.

As condições de processamento (temperatura e pressão) escolhidas foram tais que a temperatura do substrato ficava na faixa entre 700°C e 1000°C , o que depende das propriedades de cada material, conforme será apresentado a seguir.

Os substratos trabalhados podem ser classificados em dois grandes grupos:

- Provável formação de carbonetos durante o processo CVD:

1. Diboreto de Titânio - TiB_2
2. Óxido de Ítrio - Y_2O_3
3. Silicato de Zircônio - $ZrSiO_4$
4. Carboneto de Zircônio - ZrC
5. Zircônia Parcialmente e Totalmente Estabilizada com Ítria - ZrO_2

- Outro tipo de reação durante o processo CVD:

1. Silicato de Alumínio Hidratado - $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
2. Óxido de Alumínio - Al_2O_3
3. Nitreto de Boro Hexagonal- $h - BN$

3.3.1 Preparação dos Substratos Cerâmicos

Os substratos cerâmicos usados em nosso trabalho foram, na sua maioria, produzidos a partir de pós comerciais de cerâmicas avançadas, com tamanho de partícula tipicamente menor que $1\mu\text{m}$. Com estes pós finos, compactados na forma de pastilhas e sinterizados, realizamos os experimentos de deposição de diamante no MWCVD.

Inicialmente os pós eram colocados em um recipiente onde foi adicionado um pouco de PVA (álcool polivinílico), com diluição em água a 10%, cuja função é aglomerar o pó durante a compactação. Depois de pesada a mistura (pó + PVA) era colocada em uma matriz metálica cilíndrica (objeto destinado à compactação de amostras) e compactada em uma prensa manual.

Desta maneira foram produzidos substratos de 8 e 26mm de diâmetro, e com espessura de 2mm, antes da sinterização. Estes substratos foram pré-sinterizados a 1000°C para remoção do PVA e outras impurezas, e após sinterizados a 1600°C durante 2h. Para o aquecimento das amostras no forno, utilizamos uma rampa lenta de subida e descida da temperatura de $1^{\circ}/\text{min}$, porque as amostras poderiam ficar empenadas caso a temperatura aumentasse ou diminuísse muito rapidamente. Todo este processo foi realizado a pressão e atmosfera ambientes.

A sinterização é o processo pelo qual é estimulada a ligação entre as partículas do pó através do aquecimento à temperatura em torno de 70% da temperatura de fusão. O produto da sinterização é um substrato mais resistente e com volume menor do que quando apenas compactado [3, 26].

Investigamos a nucleação e o crescimento de diamante nestes substratos com e sem a presença de sementes de diamante, colocadas através do polimento dos

substratos com pasta diamantada (JP4 de $4\mu\text{m}$ e JP1/2, de até $1\mu\text{m}$).

3.3.2 Características dos Substratos

Silicato de Alumínio Hidratado - $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

O silicato de alumínio hidratado mineral é conhecido como pirofilita. Trabalhamos com a pirofilita na forma da pedra mineral, usinada no formato de pastilha e pré-aquecida a 1000°C ao ar para eliminação de impurezas.

Óxido de Alumínio - Al_2O_3

O óxido de alumínio, tradicionalmente conhecido como alumina, tem entre suas características alta dureza, alto ponto de fusão e baixa condutividade elétrica. Na forma monocristalina é conhecido como safira; na forma policristalina ela pode ser utilizada como substrato cerâmico em circuitos integrados, ou como prótese dentária devido as suas propriedades mecânicas e sua biocompatibilidade. Quando sinterizada e com poros a alumina é utilizada para aumentar a catálise de uma variedade de processos químicos [27]. Partículas de pó de alumina são usadas em polimentos ou como pó abrasivo. Outra propriedade importante da alumina é sua estabilidade e a retenção de trincas em altas temperaturas. Algumas propriedades físicas e mecânicas da alumina podem ser encontradas na referência [28].

A abundância relativa e o baixo custo tornam a alumina muito vantajosa em aplicações comerciais. A alumina possui diferentes fases cristalográficas, e em nosso trabalho usamos alumina α que exhibe estrutura romboédrica (grupo

espacial $R\bar{3}c$), com no mínimo duas fórmulas por célula unitária. Em relação as ligações $Al - O$ a alumina é predominantemente iônica. Ambos, alumínio e oxigênio, têm alto grau de mobilidade em alta temperatura na rede de Al_2O_3 .

Neste trabalho utilizamos alumina α submicrométrica, com a constituição química de: Al_2O_3 (99,8%), CaO ($\leq 0,05\%$), Fe_2O_3 ($\leq 0,03\%$), SiO_2 ($\cong 0,06\%$), com densidade volumétrica de $\approx 1200kg/m^3$. O preparo das amostras seguiu o procedimento padrão de sinterização: mistura ao ligante, compactação e sinterização.

Diboreto de Titânio - TiB_2

O diboreto de titânio é um material de alto ponto de fusão, alta dureza, e com boa resistência mecânica. O composto tem simetria hexagonal, com grupo espacial $P6/mmm$. Os parâmetros de rede têm uma leve dependência quadrática com a temperatura, que leva em conta a dependência linear do coeficiente de expansão térmica com a temperatura. Maiores detalhes em relação aos parâmetros de rede podem ser vistos em [29], além de algumas propriedades mecânicas e térmicas do TiB_2 . As propriedades dos compactos de TiB_2 são fortemente dependentes do processo e das condições de sinterização.

Neste trabalho, usamos um pó de diboreto de titânio comercial de alta pureza (*H.C. Starck, grade F*, os resultados analíticos do composto, conforme especificações do fabricante, são: 31,4% de B, 1,5% de O, 1100ppm de C, 1500ppm de N e 620ppm de Fe, com grãos de tamanhos entre $1,11\mu m$ e $3,95\mu m$). Devido a dificuldade de sinterização do TiB_2 , utilizamos substratos produzidos a partir do processamento do pó em alta pressão e alta temperatura, sinterizados em câmaras

de grande volume em nosso laboratório. As condições de pressão e temperatura foram: $7,7\text{GPa}$ na temperatura de 1500°C durante 15min . As dimensões das amostras para deposição ficaram em $1,4\text{mm}$ de altura e de $2,7\text{mm}$ de diâmetro.

Depois de sinterizadas, as amostras foram limpas com álcool e coladas em uma base de molibdênio envoltas por pedaços de alumina que preenchem a mesa do reator do MWCVD, para garantir a estabilidade do plasma.

Nitreto de Boro Hexagonal- *h-BN*

É sabido que grafite é um substrato próprio para crescer diamante [5]. O h-BN tem uma estrutura que é quase idêntica ao grafite, tendo somente que trocar cada átomo de carbono por nitrogênio e boro.

Já foram realizados experimentos de deposição de filmes de diamante CVD em substrato de h-BN policristalino, pela técnica de deposição química a vapor via filamento aquecido [31]. Segundo este trabalho, foram obtidas densidades de nucleação de $1,0 \times 10^4 \text{núcleos}/\text{cm}^2$ após 3h de deposição com os filmes apresentando boa aderência ao substrato .

Em nosso trabalho tentamos primeiramente preparar os substratos para deposição da mesma maneira que os outros compostos, sinterizando o pó compactado. Porém não conseguimos sinterizar este composto devido a presença de ácido bórico na sua constituição. A solução encontrada foi trabalharmos com compactos comerciais preparados via compactação à quente (“hot pressing”). O composto é denominado de *Combat*[®] *Boron Nitride Solids (“grade HP”)*, as propriedades químicas do composto são: 4% de oxigênio, 0.02% de carbono, 2,0% de cálcio e 0,4% de B_2O_3 (o cálcio misturado ao ácido bórico forma borato de cálcio que

aumenta a resistência à umidade). Este composto é comercializado na forma de cilindros, e pode ser cortado e usinado. As amostras foram cortadas em forma de pastilhas com diâmetro de aproximadamente 11mm e altura em torno de $1,7\text{mm}$. Foi necessário desbastar as amostras para que elas ficassem planas, o que pode ter introduzido centros nucleadores adicionais.

Óxido de Ítrio - Y_2O_3

Óxido de ítrio é comumente conhecido como ítria. Trabalhamos com um pó de ítria comercial da marca Starck, com tamanho de grão entre $0,38\mu\text{m}$ - $1,57$, com 99% de pureza, sendo que as impurezas representavam 2ppm de Al, $0,5\text{ppm}$ de Ca e 27ppm de Fe.

Para ser compactada na forma de pastilhas a amostra foi misturada ao ligante e compactada, como as amostras menores.

Silicato de Zircônio - $ZrSiO_4$

O $ZrSiO_4$, quimicamente denominado de silicato de zircônio, mais comumente chamado de zircão, é um mineral bastante estudado em geologia. Por ser refratário e ter alto ponto de fusão, ele resiste a processos geológicos em temperaturas elevadas, preservando informações ao longo do tempo. Além disso, tem sido investigado seu uso como possível material para construção de depósitos de lixo radioativos, uma vez que resiste a desintegrações radioativas.

Trabalhamos com pó de zircão e o procedimento para preparo do substrato foi o padrão: mistura do pó ligante, compactação e sinterização. Observamos

que o substrato fica bastante áspero e poroso depois da sinterização, mesmo após polimento.

Carboneto de Zircônio - ZrC

O carboneto de zircônio é um tipo de material resistente, duro como um material cerâmico, porém contém elétrons de condução, diferente dos outros materiais cerâmicos cuja condutividade elétrica é de origem iônica. Por isto ele é considerado uma “cerâmica metálica”. O carboneto de zircônio e outros carbonetos do grupo dos metais de transição IV e V (TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC e um do grupo IV, WC) são materiais muito usados, conforme referência [6], pois apresentam propriedades importantes, tais como: alto ponto de fusão, alta dureza, baixa taxa de difusão de metal e carbono, pequena variação de resistividade em altas temperaturas, baixa eletromigração e alta resistência à corrosão.

O carboneto que trabalhamos era um composto comercial, *Strem Chemicals*, com 99% de pureza, tamanho de grão de aproximadamente $3\mu m$ de coloração preta. Seu ponto de fusão é de $3540^{\circ}C$, de ebulição $5100^{\circ}C$ e sua temperatura de oxidação é $800^{\circ}C$.

O pó de carboneto de zircônio foi compactado nas condições de pressão das amostras menores, com cerca de $8mm$ de diâmetro e $2,2mm$ de altura. Porém, o processo de sinterização foi diferente, porque o carboneto oxidaria caso fosse sinterizado nos fornos convencionais, sem controle da atmosfera ambiente. A sinterização foi realizada a temperatura de $2225^{\circ}C$ em atmosfera inerte, a rampa para aquecimento foi de $30^{\circ}C/min$ até $2125^{\circ}C$, $25^{\circ}C/min$ até $2225^{\circ}C$, em que permaneceu por duas horas. Então baixamos a temperatura em $30^{\circ}C/min$ até

Estrutura Cristalina	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica
Parâmetros de Rede em Å	$a = 5,156$ $b = 5,191$ $c = 5,304$ $\beta = 98.9$	$a = 5,094$ $c = 5,177$	$a = 5.124$
Grupo Espacial	$P2_1/c$	$Fm\bar{3}m$	$P4_2/nmc$

Tabela 3.1: Estruturas cristalinas e grupos espaciais das fases da zircônia [32].

400°C quando esperamos esfriar para retirada da amostra.

Dióxido de Zircônio - ZrO_2

O dióxido de zircônio, conhecido como zircônia, é um material cerâmico muito estudado porque possui um mecanismo de aumento da tenacidade via retenção da fase metaestável [5]. A zircônia possui um coeficiente de atrito muito baixo igual a 0,17 [32]. As cerâmicas em geral são frágeis pois não apresentam este mecanismo de retenção de trincas. Na zircônia a fase de alta pressão tem um volume maior que a de baixa pressão, o que é explorado no mecanismo de aumento de tenacidade. Além disto há vacâncias de oxigênio que fazem com que a zircônia tenha aplicações como sensor de oxigênio.

A zircônia, nas condições de temperatura ambiente até 1170°C, tem estrutura monoclínica. De 1170°C – 2370°C, a fase estável é a tetragonal. A partir da temperatura de 2370°C até seu ponto de ebulição (2680°C ± 15°C) a fase estável é a cúbica.

Na figura 3.2 temos as fases da zircônia e na tabela 3.1 podemos ver os parâmetros de rede e o grupo espacial de cada fase.

A adição de alguns óxidos, como MgO , CaO ou Y_2O_3 à estrutura da zircônia faz com que seja possível reter metaestavelmente as fases tetragonal e cúbica à

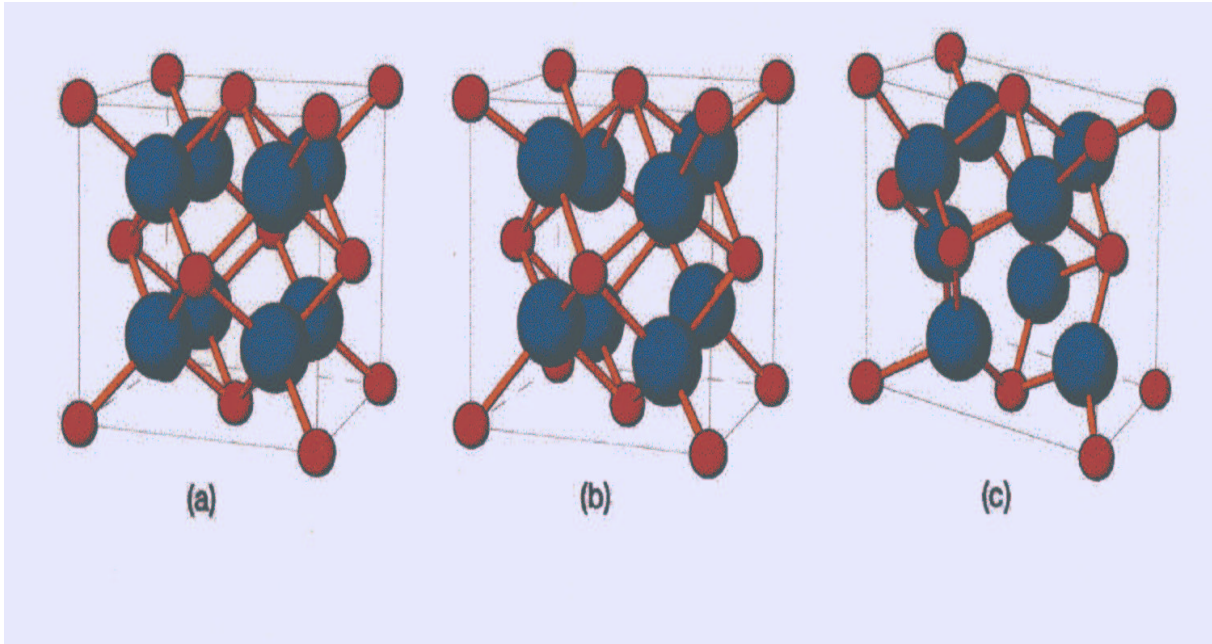


Figura 3.2: Estruturas cristalinas da zircônia: (a) monoclínica, (b) tetragonal e (c) cúbica.

temperatura ambiente. Conforme a quantidade de estabilizante a zircônia pode ser classificada como totalmente estabilizada, ZrO_2TE , zircônia cúbica ou parcialmente estabilizada, ZrO_2PE , que contém as fases tetragonal e cúbica. A zircônia cúbica é mais resistente, mas a ZrO_2PE tem características importantes, ela apresenta uma propriedade que melhora sua resistência a choques térmicos, ou seja, ela resiste melhor a variações de temperatura. A zircônia parcialmente estabilizada possui um mecanismo de retenção de trincas que a diferencia das outras cerâmicas.

O processo de retenção de trincas ocorre em uma matriz de zircônia cúbica com ilhas de partículas de zircônia tetragonal retidas metaestavelmente durante a preparação do material, em alta temperatura e com uma proporção adequada de composto estabilizador. Quando uma trinca encontra uma partícula tetragonal na presença de uma matriz cúbica, o aumento de pressão sobre a partícula tetragonal

leva-a transformar-se, martensiticamente, em uma partícula monoclinica com um correspondente aumento de volume no local. Este aumento de volume distribui a pressão da trinca em micro - trincas na vizinhança, retendo a trinca, pois em torno há partículas na fase cúbica.

A zircônia possui outra característica importante quando estabilizada que é a existência de vacâncias de oxigênio. No caso da estabilização com ítria, por exemplo, o ítrio entra substitucional ao zircônio na rede e como eles tem cargas elétricas diferentes há formação das vacâncias de oxigênio para que seja preservado o balanço das cargas. A consequência é que, em determinadas condições, a zircônia permite a movimentação de íons de oxigênio no interior da rede. Esta propriedade faz com que a zircônia seja usada como sensor de oxigênio em automóveis, bombas de oxigênio, células de combustível e células eletrolíticas.

A figura 3.3 mostra o diagrama de fases da zircônia em função da concentração de ítria e da temperatura.

Em nosso estudo, trabalhamos com a zircônia comercial em pó marca TOSOH, estabilizada com ítria. A zircônia totalmente estabilizada (TZ - 8Y) tem 8% em mol de ítria e outras impurezas com baixos valores em porcentagem de peso (Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 e Na_2O). A parcialmente estabilizada (TZ-3YB) tem 3% em mol de ítria, com aproximadamente $1\mu m$ de tamanho de grão.

O preparo dos substratos de zircônia para a deposição de filmes de diamante é o mesmo padrão: mistura ao ligante, compactação e sinterização. Entretanto, no caso da zircônia parcialmente estabilizada, o ligante já fazia parte da constituição do pó comercial.

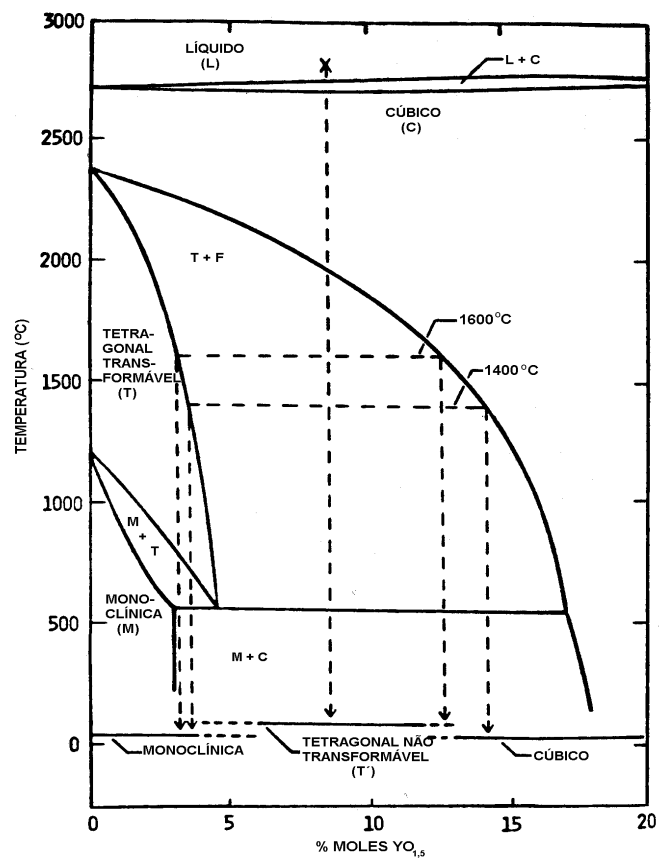


Figura 3.3: Diagrama de fase da zircônia estabilizada com ítria [33].

Compostos	Condutividade Térmica ($W/m^{\circ}C$)	Expansão Térmica ($10^{-6}/^{\circ}K$)
<i>Diamante CVD</i>	400 a 1600	1,38
<i>Silício</i>	390	4,15
<i>TiB₂</i>	78,10	ao longo do eixo a: 7,70 ao longo do eixo c: 10,4
<i>h – BN</i>	paralelo: 27 pependicular: 31 ao eixo de compressão	paralelo: 3 perpendicular : 1 ao eixo de compressão
<i>ZrSiO₄</i>	4,04	paralelo ao eixo c: 3,7 perpendicular ao eixo c: 6,2
<i>Al₂O₃</i>	7,22	8,10
<i>ZrC</i>	21	4,44
<i>ZrO₂ TE</i>	2,51	10,40
<i>ZrO₂PE</i>	2,93	10

Tabela 3.2: Compostos e suas condutividades e expansões térmicas.

3.3.3 Propriedades dos Compostos Cerâmicos

Nas tabelas 3.2 e 3.3 são apresentados parâmetros relevantes no processo de deposição de filmes de diamante CVD. Na tabela 3.2 estão presentes a condutividade e a expansão térmicas dos compostos cerâmicos, que são fatores determinantes da potência aplicada ao equipamento e das possíveis tensões térmicas que podem ser geradas nos filmes, respectivamente. Para efeito de comparação, na tabela 3.2 temos as propriedades do tradicional substrato de silício e do filme de diamante CVD.

Na tabela 3.3 temos a estrutura cristalina e os parâmetros de rede dos compostos trabalhados, os quais são parâmetros relevantes para o processo de nucleação dos filmes de diamante CVD.

Compostos	Rede Cristalina	Parâmetro de Rede (Å)
<i>Diamante CVD</i>	Cúbica de Face Centrada	a= 3,56
<i>Silício</i>	Cúbica de Face Centrada	a= 5,43
<i>TiB₂</i>	Hexagonal	a=b≠c; a=3,058 c=3,26
<i>h – BN</i>	Hexagonal	a=2,51 c=3,56
<i>ZrSiO₄</i>	Tetragonal Corpo Centrado	a= 6,61 c= 6,00
<i>Y₂O₃</i>	Cúbica de Face Centrada Distorcida	a=2,354 b=2,278 c=2,260
<i>Al₂Si₄O₁₀(OH)₂</i>	Monoclínica	a=5,160 b=8.966 c=9,347
<i>Al₂O₃</i>	Romboédrica	a=4,795, c=13,1
<i>ZrC</i>	Cúbico	a = 4,698
<i>ZrO₂</i>	Monoclínica	a=5,156 b=5,191 c=5,304
<i>ZrO₂</i>	Cúbica	a=5,124
<i>ZrO₂</i>	Tetragonal	a=5,094, c=5,177

Tabela 3.3: Estrutura cristalina e parâmetro de rede dos substratos.

Compostos	Diâmetro (<i>mm</i>)	Potência (<i>kW</i>)	Pressão (<i>Torr</i>)	Temperatura Superfície (<i>°C</i>)	Fluxo dos Gases $H_2/CH_4/O_2$ (<i>sccm</i>)
Pirofilita	20	2,5	70	1100	300 / 30 / 3
Pirofilita	20	2,0	60	900	200 / 20 / 2
Pirofilita	20	1,5	50	700 - 800	200 / 20 / 2
Alumina	26	2,5	70	900	300 / 30 / 3
TiB_2	2,72	3	80	750-780	300 / 30 / 3
$h - BN$	20	3	80	750 -800	300 / 30 / 3
Ítria	8	2	60	750	200 / 20 / 2
Zircão	24	2,5	70	830	300 / 20 / 2
Zircão	8	2,0	60	790	200 / 20 / 2
ZrC	8	2,5	70	900 - 1000	300 / 30 / 3
ZrO ₂ TE	20	2	60	1090	300 / 20 / 2
ZrO ₂ PE	20	2,5	70	1060	300 / 30 / 3
ZrO ₂ PE	6,4	1,5	50	850	200 / 20 / 2

Tabela 3.4: Dados comparativos sobre as condições de deposição dos filmes nos compostos trabalhados.

3.3.4 Parâmetros de Deposição

Na tabela 3.4 temos os dados comparativos das condições de deposição dos experimentos relativos aos substratos estudados. A potência aplicada e a pressão de deposição estão atreladas, assim como a quantidade de gás. Estes fatores, associados à condutividade térmica e ao tamanho dos substratos, determinarão a temperatura da superfície de deposição.

3.4 Técnicas Analíticas

3.4.1 Espectroscopia Raman

O efeito Raman consiste no espalhamento da luz incidente que, após o processo de interação com os átomos do meio espalhador, pode apresentar frequências maiores e menores que a original. Classicamente e de forma simplificada pode-se visualizar o efeito Raman como a interação de um campo elétrico da radiação incidente com os átomos de um meio espalhador, gerando um momento de dipólo induzido nestes átomos. O momento de dipólo induzido oscila com frequências ν_o , $\nu_o + \nu_k$ e $\nu_o - \nu_k$, onde ν_o é a frequência da radiação incidente e ν_k é a frequência de vibração do átomo. Isto quer dizer que um átomo excitado por um campo elétrico espalha radiação com três frequências, sendo uma igual a da radiação incidente (espalhamento Rayleigh clássico), e as outras duas, envolvem as frequências de vibração do átomo e constituem o efeito Raman. Em geral, usa-se luz visível de comprimento de onda conhecido, cuja frequência é muito maior que a das vibrações do átomo. Como a intensidade do efeito é muito baixa, cerca de 10^{-11} vezes menor que a incidente, é importante que o sistema de detecção seja capaz de identificar as linhas do espalhamento Raman frente ao espalhamento Rayleigh. A frequência vibracional é obtida da diferença entre as frequências da radiação incidente e da radiação espalhada. Esta é uma maneira de transpor para ótica da região do visível informações que seriam obtidas na região do infravermelho. A diferença de frequência entre a radiação incidente e a radiação espalhada constitui o espectro Raman. Em geral há vários modos normais de vibração no material, dando origem a várias linhas Raman. Maiores detalhes a respeito da espectroscopia Raman podem ser encontrados na referência [34].

A espectroscopia Raman tem sido usada para identificar as diferentes fases do carbono cujos espectros Raman são distintos. O diamante apresenta um pico

Raman estreito e bem definido, em torno de 1332cm^{-1} . O grafite policristalino apresenta 2 bandas em torno de 1330cm^{-1} e 1580cm^{-1} . No caso do estudo de filmes de diamante é possível obtermos informação sobre o nível de tensão acumulada no filme através do deslocamento e do alargamento do pico Raman do diamante. Tensões do tipo compressivas deslocam o pico para a região de maiores números de onda, enquanto tensões trativas em sentido contrário.

No presente trabalho a espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar a qualidade dos filmes de diamante depositados nos diferentes substratos. Os espectros foram obtidos em um microespectrômetro composto de um laser He - Ne 10mW ($\lambda = 632,8\text{nm}$) como fonte de excitação, um microscópio Olympus para focalizar o feixe do laser sobre um ponto da amostra e um monocromador Jobin Ivon HR 320 precedido de um filtro “super Notch” usado para eliminar a contribuição do espalhamento Rayleigh. O detetor é do tipo CCD (*Charged Coupled Device*) de 1024 canais refrigerado a nitrogênio líquido. Este equipamento foi construído em nosso laboratório.

3.4.2 Difratomia de Raios-X

A difratometria de raios-X é um método que auxilia na identificação da estrutura cristalina dos compostos quando há ordem de longo alcance. A difração depende da estrutura cristalina do material e do comprimento de onda da radiação incidente. Basicamente, o método de difração utilizado consiste na incidência de raios-x monocromáticos nos planos cristalinos da amostra. O ângulo de difração da radiação incidente está relacionado com o espaçamento interplanar, e obedece à Lei de Difração de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo de difração, n é um número inteiro correspondente a ordem de difração e λ é o comprimento de onda do raio-X incidente.

A caracterização das amostras por difração de raios-X foi realizada com um Difrátômetro Siemens, *Kristalloflex D500*, utilizando a linha K_{α} do cobre, cujo comprimento de onda é de 1,5418 Å, filtrada com um monocromador de grafite. O tubo foi operado a 35 kV e 20 mA.

3.4.3 Microscopia

Observações preliminares foram realizadas num microscópio Carl Zeiss (AXI-OTECH 25HD), ou seja, as amostras depois de serem submetidas à deposição de diamante CVD foram observadas em microscópio ótico. Este tipo de microscopia não apresenta grande profundidade de foco além de ter uma resolução em torno de $1\mu m$, o que não permite uma avaliação precisa quanto ao tamanho das partículas bem como a densidade de nucleação na maioria dos casos.

O outro tipo de microscopia que utilizamos em nossos estudos foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde o feixe focalizado tem um diâmetro de $10 - 20nm$. As vantagens de se trabalhar com esta técnica são sua alta resolução, alta magnificação (50-40.000X) e a aparência tri-dimensional das imagens.

Através das imagens dos substratos com os grãos de diamante, obtidas do

MEV, foi possível avaliarmos o tamanho médio dos grãos e a densidade de nucleação. A topologia dos substratos e dos filmes também foi analisada através destas imagens. As imagens obtidas por esta técnica estão presentes no trabalho com as escalas em foram realizadas. A tensão aplicada para obtenção das imagens variou de 15 a 30 kV. O equipamento usado foi o do Centro de Microscopia desta Universidade, e é da marca JEOL 5800.

Capítulo 4

Resultados

Primeiramente são discutidos os resultados encontrados para os substratos onde provavelmente não houve a formação de carbonetos. Nestes casos os resultados não foram positivos e serão apresentados de forma sucinta a seguir. Logo após são mostrados de forma mais detalhada os resultados obtidos para os substratos onde provavelmente houve formação de carboneto, os quais foram muito interessantes.

Para a análise dos resultados, levamos em consideração os seguintes fatores:

- a) a qualidade do filme depositado investigado por microscopia ótica e espectroscopia Raman,
- b) a aderência do filme ao substrato,
- c) a nucleação nos diferentes substratos, investigada com o microscópio eletrônico de varredura,
- d) a taxa de crescimento dos filmes,

e) as modificações estruturais causadas no substrato, através da análise por difração de raios-X.

Na análise com difratometria de raios-X dos substratos, investigamos o agente nucleador, ou seja, o composto formado na superfície do substrato durante o processo que seria responsável pela nucleação do diamante. Com a microscopia eletrônica de varredura o nosso objetivo foi avaliar a nucleação e analisar os aspectos morfológicos do filme e do substrato. Com a espectroscopia Raman, analisamos as fases de carbono presentes no filme depositado.

1. Substratos nos quais não há evidências da formação de carbonetos:

Para estes compostos os resultados não foram satisfatórios. Cada substrato será discutido individualmente.

Silicato de Alumínio Hidratado - $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$

Neste caso não foi possível obter êxito na deposição do filme de diamante devido as propriedades estruturais da pirofilita, que se desprende em camadas na temperatura que seria indicada para deposição do diamante, maiores informações a respeito das mudanças de fases da pirofilita em altas temperaturas podem ser vistas na referência [35].

Foram realizados testes com e sem polimento com pasta de diamantada e em nenhum dos casos foi obtido êxito. Assim, concluímos que a pirofilita não é indicada como um substrato para crescimento de filmes de diamante CVD nas condições investigadas por problemas de falta de estabilidade térmica do substrato.

Óxido de Alumínio - Al_2O_3

A alumina se mostrou um bom material, o diamante nucleou, cresceu e ficou aderido ao substrato. Contudo, devido à diferença nos coeficientes de expansão térmica do filme de diamante CVD e da alumina (tabela 3.2), o filme estilhaça completamente durante o resfriamento, por mais lento que seja realizado.

Na literatura são referidos estudos sobre deposição de diamante sobre $Al_2O_3 \alpha$. Segundo Mo Y. et al [4], o mecanismo de nucleação em alumina pode ser analisado usando a teoria clássica da nucleação e crescimento. O núcleo crítico pode formar um núcleo estável pela colisão entre um átomo incidente da fase gasosa e difusão de um átomo absorvido pela superfície do substrato. Entretanto, menos que um milésimo da superfície do substrato é coberta com núcleos críticos e o crescimento de núcleos críticos é favorecido pela difusão de átomos. No modelo proposto, a nucleação é analisada considerando os diferentes termos de energia de superfície.

A energia de superfície originária das ligações suspensas (*dangling bonds*) nas amostras é proporcional à densidade e intensidade destas “*dangling bonds*”. Os núcleos com estrutura do diamante têm átomos de carbono que são ligados covalentemente por pares de elétrons que ocupam orbitais moleculares com hibridização sp^3 . Há então um grande número de “*dangling bonds*” covalentes associadas com os núcleos da superfície, e a energia da superfície é muito alta. Porém os núcleos na estrutura grafite têm estrutura hexagonal, que compreende uma pilha de camadas paralelas, em que cada átomo está arranjado nos cantos de uma rede hexagonal regular, formando ligações covalentes com seus três vizinhos por hibridização sp^2 . Os orbitais p normais aos planos sobrepõem-se para formar orbitais moleculares cobrindo toda a camada. As camadas são separadas largamente e são ligadas somente por forças de Van der Waals. Então a energia de superfície

para os núcleos na estrutura grafite é menor.

A energia interfacial é mais complicada de estimar. A Al_2O_3 α tem parâmetros de rede muito diferentes da estrutura do diamante. Logo, um átomo de carbono externo à estrutura pode ser absorvido na superfície da alumina somente por absorção física. A energia interfacial entre o carbono e o substrato de alumina é estimada como sendo muito mais fraca que a energia do filme [4].

Assim, como a energia da superfície do carbono sp^2 é mais fraca que no carbono sp^3 , o raio do núcleo crítico do carbono sp^2 e o ângulo de contato entre carbono sp^2 e alumina é menor, logo é muito mais favorável energeticamente formar uma camada de átomos de carbono sp^2 em um substrato de alumina.

Segundo os autores [4] sugerem, como a estrutura da Al_2O_3 alumina cerâmica é muito diferente do diamante e a força de ligação entre a camada depositada e a alumina é fraca, os núcleos de diamante não podem ser nucleados diretamente nos grãos de alumina α . Como analisado anteriormente, é mais favorável o crescimento de filmes não diamante sobre a alumina e posterior crescimento de filmes de diamante sobre a superfície de carbono amorfo ou “*diamond-like*”, crescida anteriormente. Isto sugere que produtos iniciais de nucleação depositadas em alumina são fases carbônicas não diamante que ocorrem em contornos de grãos e vacâncias na superfície. Resumindo, podemos dizer que o processo de nucleação sobre a alumina ocorre em três estágios: primeiro a deposição de carbono não diamante sobre o substrato, preferivelmente nos contornos de grãos e micro-concavidades da superfície; segundo; o núcleo de diamante, formado como uma co-deposição sobre a superfície não diamante, e terceiro, os núcleos de diamante crescem e formam núcleos estáveis.

Nas condições de deposição utilizadas no presente trabalho, verificamos que a

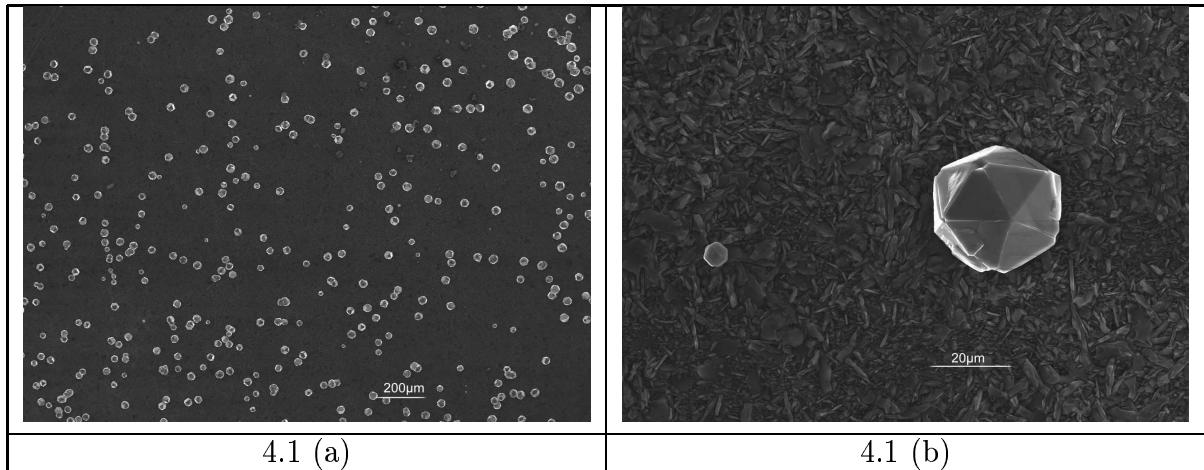


Figura 4.1: Em (a) temos a nucleação de diamante no nitreto de boro hexagonal e em (b) um grão de diamante isolado com tamanho de $20\mu m$.

adesão do diamante à alumina sinterizada de fato ocorre, porém, devido às diferenças nos coeficientes de expansão térmica dos dois materiais, as tensões geradas durante o resfriamento são suficientes para romper esta adesão que, provavelmente não está relacionada à formação de carboneto, mas associada a estas formas de carbono não diamante.

Nitreto de Boro Hexagonal - *h-BN*

Os filmes crescidos em *h-BN* tiveram baixa densidade de nucleação ($9,0 \times 10^3 \text{ núcleos/cm}^2$ após 4 horas de experimento), o que implica que o filme não coalesce facilmente. Foi possível crescer filme, sem sementes de diamante, aderido ao substrato, porém ele trincou depois de $7h$ de deposição. Conforme podemos verificar na figura 4.1 (a), os núcleos formados cresceram bastante. Na figura 4.1 (b) podemos ver um exemplo de um dos núcleos com tamanho de aproximadamente $20\mu m$. Após 4 horas de deposição não houve coalescência do filme.

A imagem do filme pode ser vista na figura 4.2. A figura 4.2 (a) mostra o filme mais próximo da borda da amostra, onde podemos ver que os grãos for-

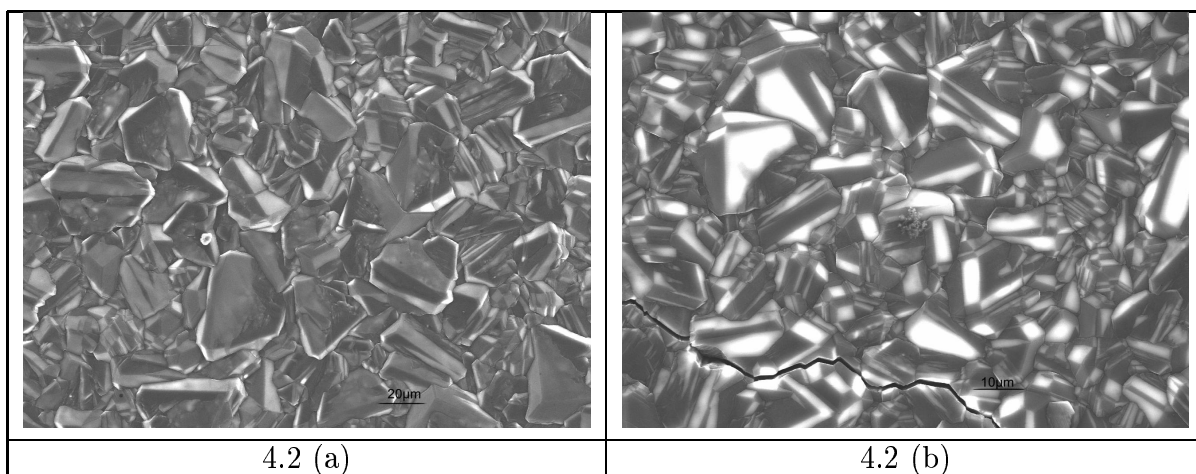


Figura 4.2: Filmes crescidos em nitreto de boro hexagonal; a imagem (a) mostra o filme próximo à borda e a imagem (b) mostra a imagem do filme no centro onde observamos uma trinca.

mados são grandes devido à baixa densidade de nucleação e que não apresentam uma orientação preferencial de crescimento. Houve também rachaduras no filme, conforme se observa na figura 4.2 (b), correspondente ao centro do filme.

O nitreto de boro hexagonal reage com hidrogênio e carbono. O hidrogênio quebra a estrutura hexagonal do composto e se liga aos átomos livres, facilitando a ligação entre o carbono e o nitrogênio. Conforme conforme Carbone et al na referência [36] há ligações de hidrocarbonetos no nitrogênio e boro na forma de anéis que serviriam como sítios nucleadores, porém a eficiência deste processo é baixa e o filme apresenta tensões internas elevadas.

2. Substratos em que há evidências da formação de carbonetos

Ítrio, zircônio e titânio são elementos que estão entre os metais de transição e a formação de carbonetos é comum entre estes elementos, conforme podemos ver na tabela 4.1 retirada da referência [37]. Estes carbonetos devem desempenhar um papel relevante na interação entre o filme de diamante e o substrato cerâmico

III	IV	V	VI	VII	VIII		
Sc ₂₋₃ C ScC ₂ Sc ₂ C ₃	TiC	V ₂ C VC	Cr ₂₃ C ₆ Cr ₇ C ₃ Cr ₃ C ₂	Mn ₂₃ C ₆ Mn ₃ C Mn ₅ C ₂ Mn ₇ C ₃	Fe ₃ C	Co ₃ C Co ₂ C	Ni ₃ C
Y ₂ C Y ₂ C ₃ YC ₂	ZrC	Nb ₂ C NbC	Mo ₂ C Mo ₃ C ₂ MoC _{1-X}	TcC	Ru	Rh	Pd
LaC ₂	HfC	Ta ₂ C TaC	W ₂ C W ₃ C ₂ WC	ReC	OsC	Ir	Pt

Tabela 4.1: Tabela de metais de transição que formam carbonetos. Aqueles que possuem um X no grupo VIII não formam.

durante a fase de nucleação e no processo de ancoramento do filme ao substrato. Além disto, os carbonetos constituem uma camada protetora no substrato, impedindo a difusão de carbono para o interior do mesmo e promovendo a concentração de átomos na superfície, aumentando a probabilidade de nucleação de diamante.

O estudo da nucleação foi realizado nos substratos de ítria, zircão, zircônia e carboneto de zircônio considerando em todos os casos, um tempo de deposição de 15min na ausência de sementes de diamante.

Diboreto de Titânio - TiB_2

O filme de diamante cresceu sobre o substrato de diboreto de titânio, sem aderir ao substrato.

Na figura 4.3 temos os espectros Raman de vários grãos de diamante do filme

crescido sobre o substrato de TiB_2 . A posição do pico de diamante ficou em torno de $1334,3 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$, com largura média de $6,6 \text{ cm}^{-1}$. Estes valores indicam um certo grau de tensionamento do tipo compressivo do filme. Na figura temos também o espectro Raman do substrato onde o filme descolou, revelando a presença dos picos de grafite no substrato. Esta camada de grafite poderia ser responsável pela fraca aderência do filme. A formação de grafite pode ter atuado como camada nucleadora, já que a formação de carboneto de titânio não foi confirmada pela difração de raios-X.

A microscopia eletrônica de varredura, conforme figura 4.4, mostra um filme com grãos sem orientação preferencial, com tamanho médio na ordem de $5 \mu\text{m}$.

Óxido de Ítrio - Y_2O_3

O filme crescido sobre a ítria não aderiu ao substrato. Observa-se na figura 4.5 que os grãos têm o aspecto de couve-flor. A densidade de nucleação neste caso foi de $3,8 \times 10^6 / \text{cm}^2$, calculada a partir da figura 4.6, e o tamanho médio dos grãos de $2 \mu\text{m}$.

Na figura 4.7 temos o espectro Raman do filme crescido sobre a ítria onde o pico do diamante é relativamente largo, tem em média $10,2 \text{ cm}^{-1}$ de largura e sua posição é $1334,6 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$, indicando certo grau de tensionamento compressivo. O espectro apresenta uma alta fluorescência, característica de carbono amorfo, e o grau de cristalinidade do filme crescido sobre a ítria é relativamente baixo nas condições estudadas.

Silicato de Zircônio - $ZrSiO_4$

O resultado da deposição em zircão foi um filme bem coalescido e que aderiu

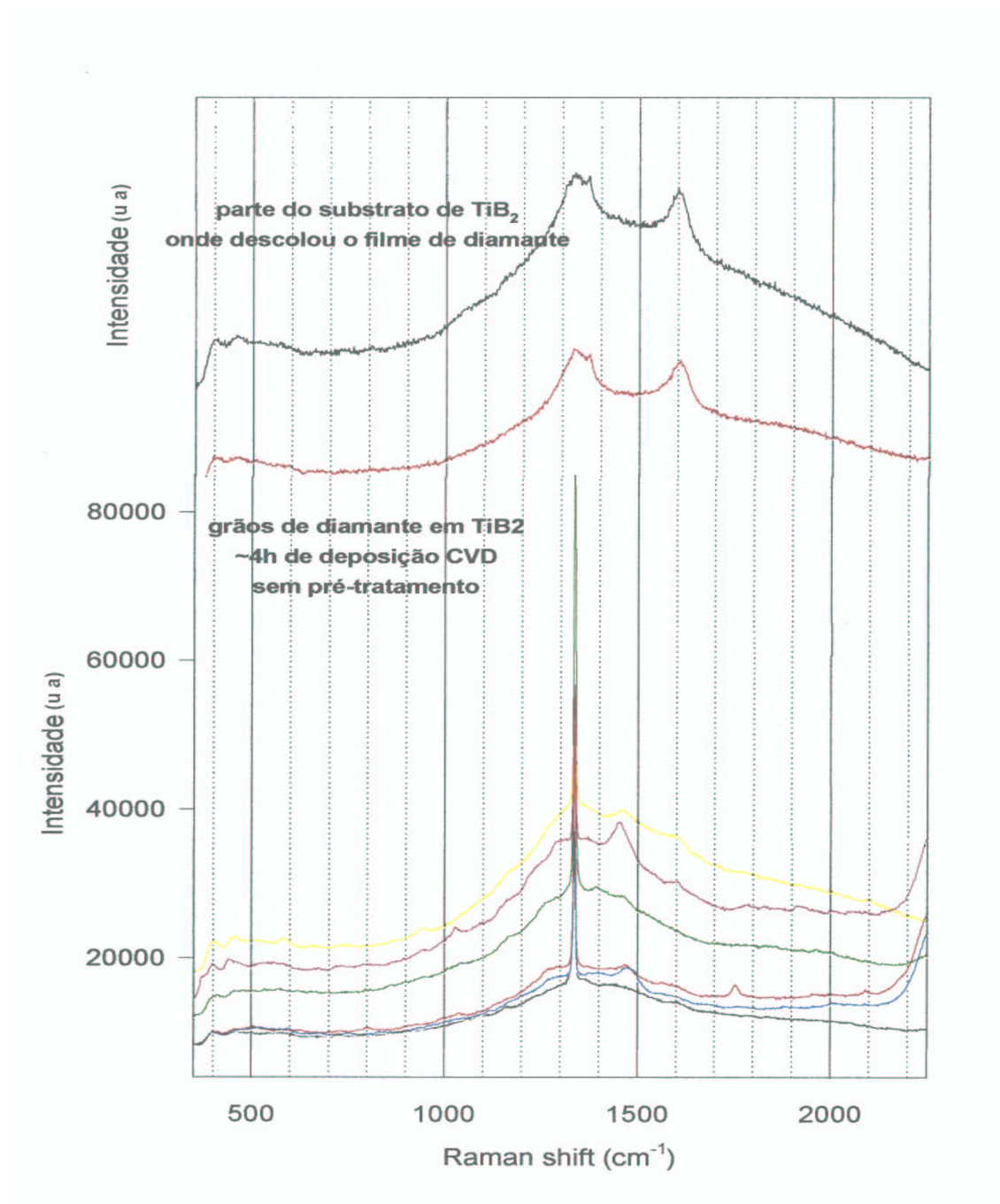


Figura 4.3: Espectros Raman do filme crescido sobre o substrato de TiB_2 , e também do substrato em que descolou o filme de diamante.

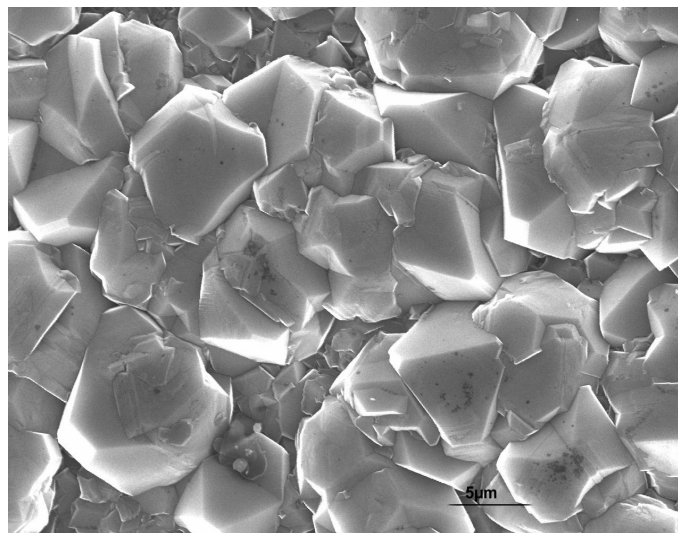


Figura 4.4: Filme de diamante crescido sobre TiB_2 .

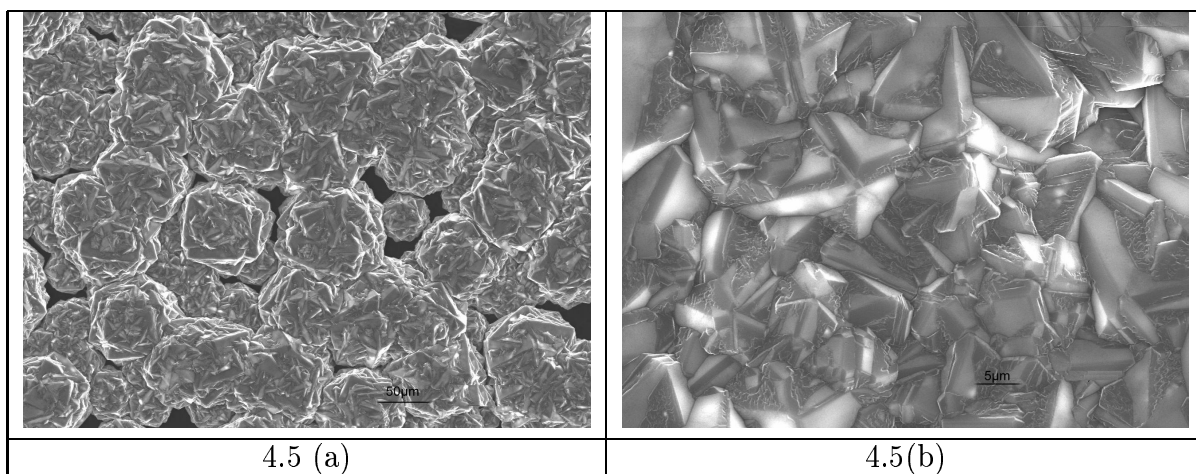


Figura 4.5: Filme crescido sobre substrato de ítria: em (a) temos um aumento menor e observamos o contorno e a morfologia dos grãos, tipo couve-flor, e em (b) temos um maior aumento desta mesma estrutura.

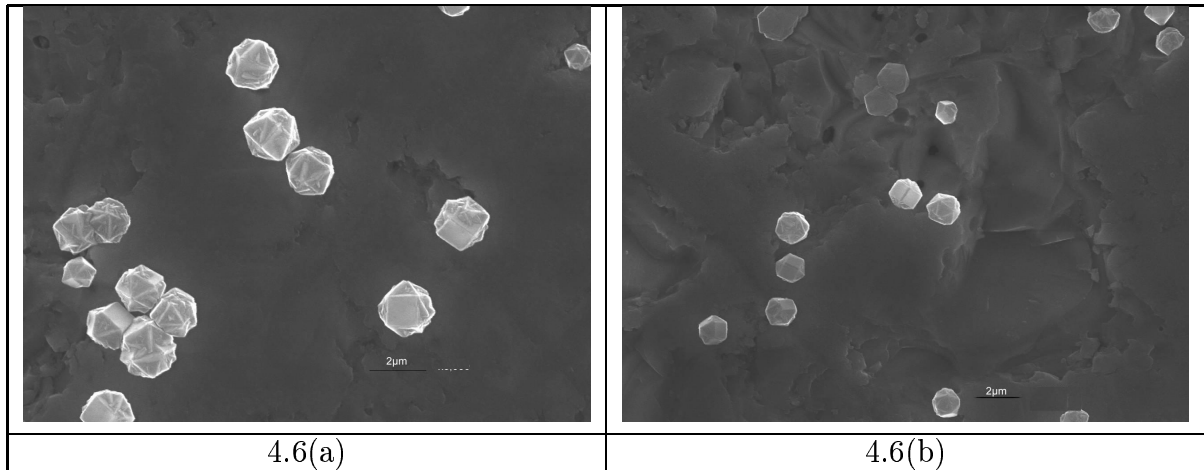


Figura 4.6: Nucleação sobre o substrato de ítria: em (a) temos a nucleação mais próxima à borda e em (b), no centro.

fortemente ao substrato. A análise por raios-X realizada no substrato onde foi crescido o filme, com o filme ainda aderido, não mostrou formação de um novo composto.

O espectro Raman apresentado na figura 4.8 mostra um pico de diamante na posição de $1336,8\text{cm}^{-1}$ que nos indica que a aderência do filme ao substrato produz tensões compressivas relativamente elevadas. A largura do pico é de $7,4\text{cm}^{-1}$, e a fluorescência é baixa indicando que o filme tem pouco carbono amorfo ou impurezas, e boa cristalinidade.

Na figura 4.9 temos a densidade de nucleação sobre o zircão, correspondente à aproximadamente $1 \times 10^7/\text{cm}^2$, com grãos de aproximadamente $2\mu\text{m}$, e na figura 4.10 temos o filme de diamante crescido sobre este substrato.

Carboneto de Zircônio - ZrC

A deposição em carboneto de zircônio resultou em um filme que aderiu ao substrato. Conforme mostra a figura 4.11, podemos ver que ele não coalesceu completamente e que os grãos não têm uma orientação preferencial.

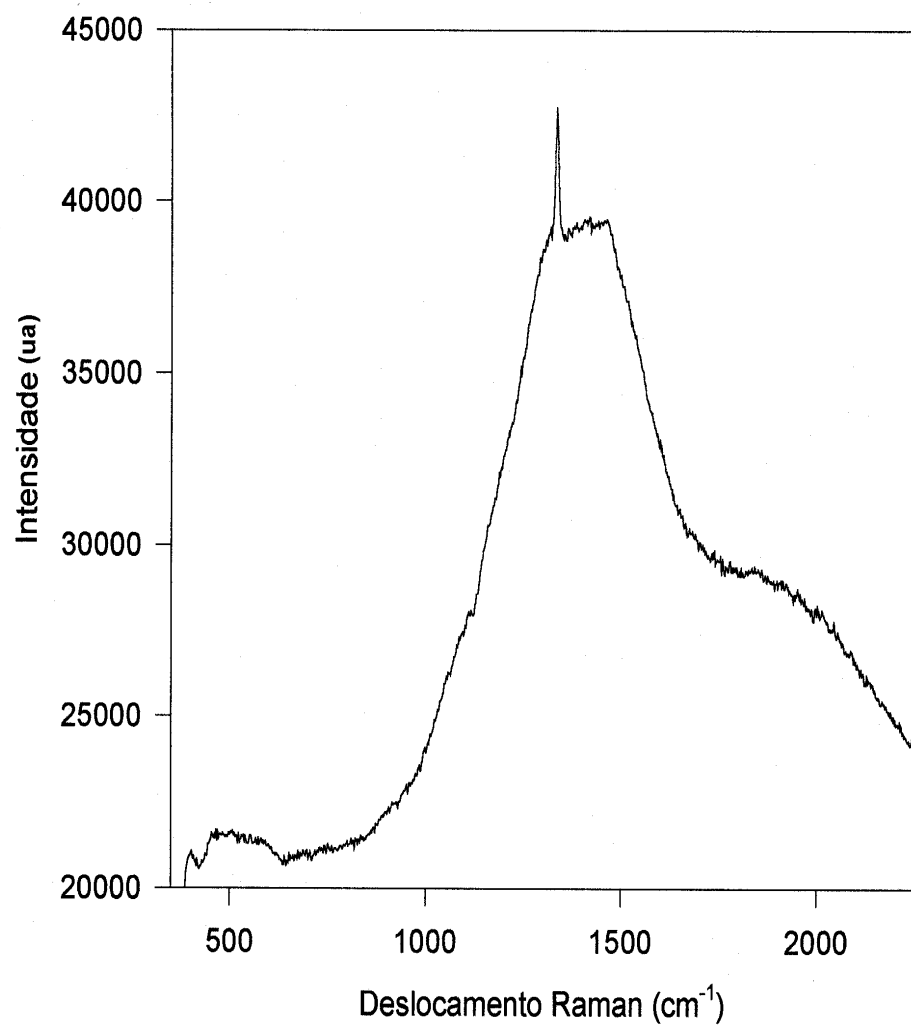


Figura 4.7: Espectro Raman do filme crescido sobre ítria.

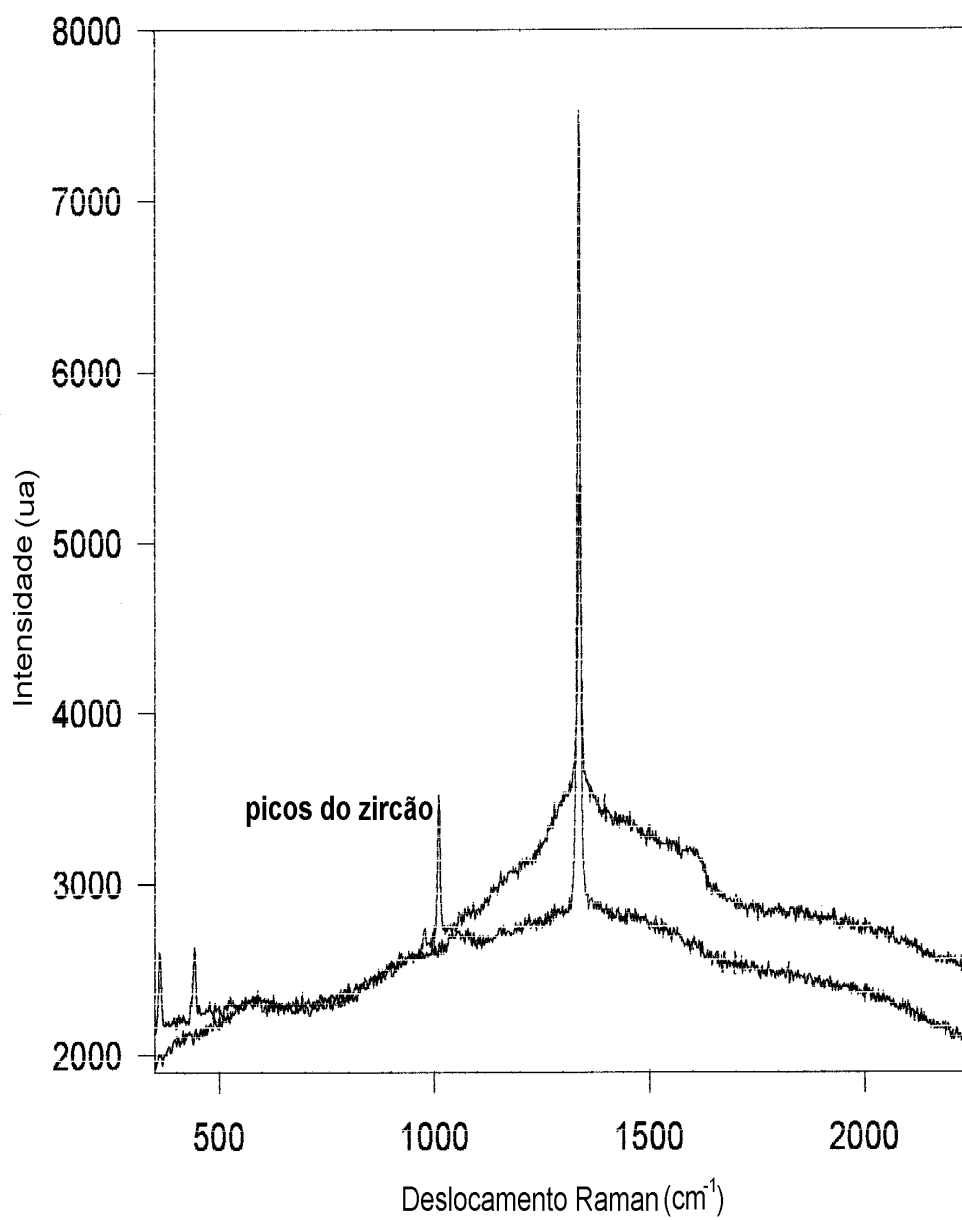


Figura 4.8: Espectro Raman do filme de diamante crescido sobre zircão.

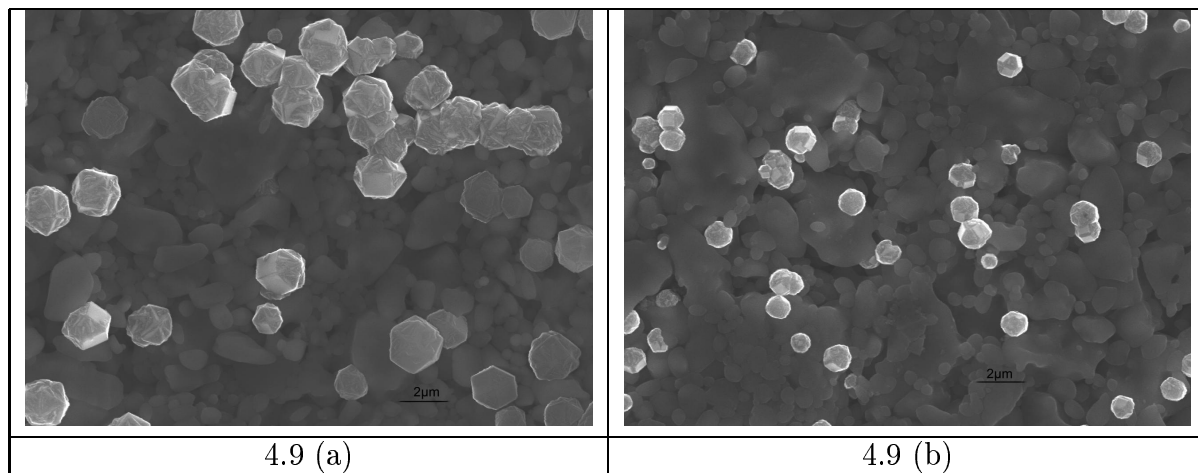


Figura 4.9: Nucleação do diamante no zircão, em (a) temos a nucleação mais próxima à borda e em (b), no centro .

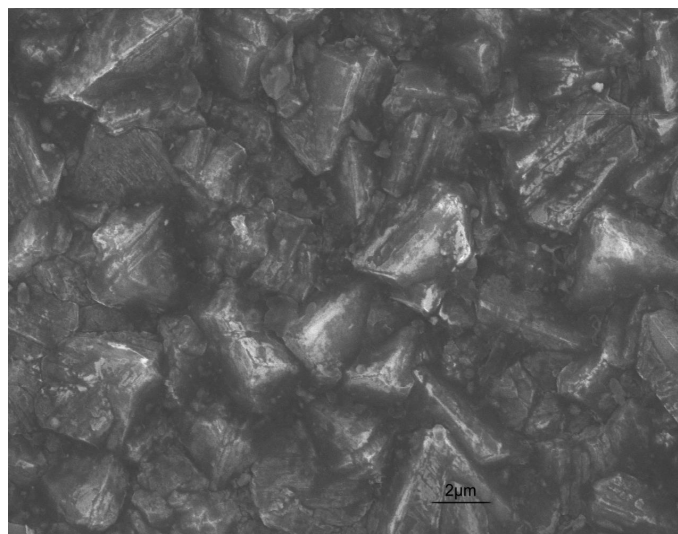


Figura 4.10: Filme crescido sobre zircão.

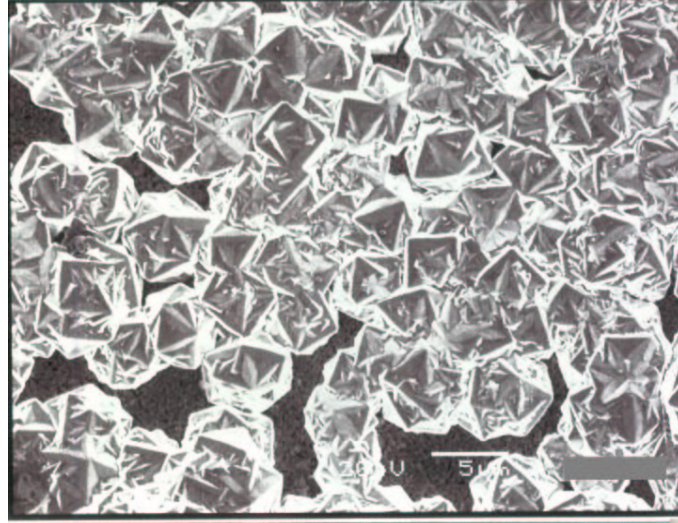


Figura 4.11: Filme sobre ZrC .

A densidade de nucleação foi de $1,2 \times 10^8/cm^2$ na borda do substrato e $4,6 \times 10^7/cm^2$ no centro como mostra a figura 4.12.

O espectro Raman do filme crescido sobre o substrato de ZrC está na figura 4.13, onde o pico do diamante ficou na posição de $1332,9cm^{-1}$ com largura de $6,9cm^{-1}$, indicando baixo grau de tensionamento. O espectro indica a presença de carbono amorfo e grafítico juntamente com o diamante.

Óxido de Zircônio - ZrO_2

Os resultados obtidos nas deposições em zircônia parcialmente estabilizada foram bastante surpreendentes e positivos, ou seja, obtivemos filmes de diamante de ótima qualidade que não aderiam ao substrato. Contudo, no caso da zircônia totalmente estabilizada, houve a nucleação e crescimento do filme porém o substrato não resistiu às condições de deposição devido ao gradiente térmico da reação. O substrato acabava fragilizando e quebrando, e, conseqüentemente, o filme acabava partindo também.

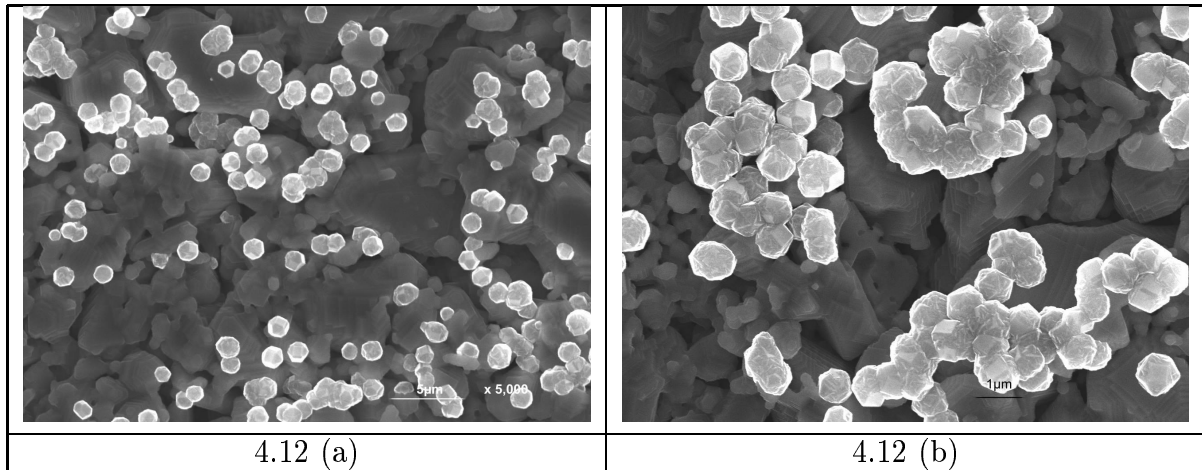


Figura 4.12: Crescimento do grão de diamante sobre o substrato de carboneto de zircônio. Em (a) temos a nucleação no centro do substrato e em (b) a nucleação na borda.

A zircônia parcialmente estabilizada resiste a gradientes térmicos e assim a muitas deposições. Constatamos que o mesmo substrato pôde ser reutilizado por diversas vezes, sempre ocorrendo nucleação e crescimento. Entretanto, durante a primeira deposição a eficiência na taxa de crescimento do filme era menor do que nas vezes subseqüentes. A coloração esbranquiçada da zircônia dava lugar a um aspecto metálico brilhante depois da primeira deposição. Verificamos que a resistividade do substrato diminuiu consideravelmente após a primeira deposição e o material tornou-se condutor elétrico. Após submetido a tratamento térmico ao ar a 800°C por $4h$ o substrato voltou a ter aspecto esbranquiçado e isolante.

A análise da superfície do substrato com aspecto metálico por difração de raios-X depois da deposição dos filmes de diamante, mostrou que há formação de carboneto de zircônio. A figura 4.14 compara três difratogramas: o de uma amostra de ZrO_2PE que ficou $30min$ no ambiente CVD, o de uma amostra que foi usada muitas vezes, logo permaneceu muitas horas ($\sim 50h$) no ambiente CVD, e o difratograma do carboneto de zircônio em pó puro. Podemos observar na figura

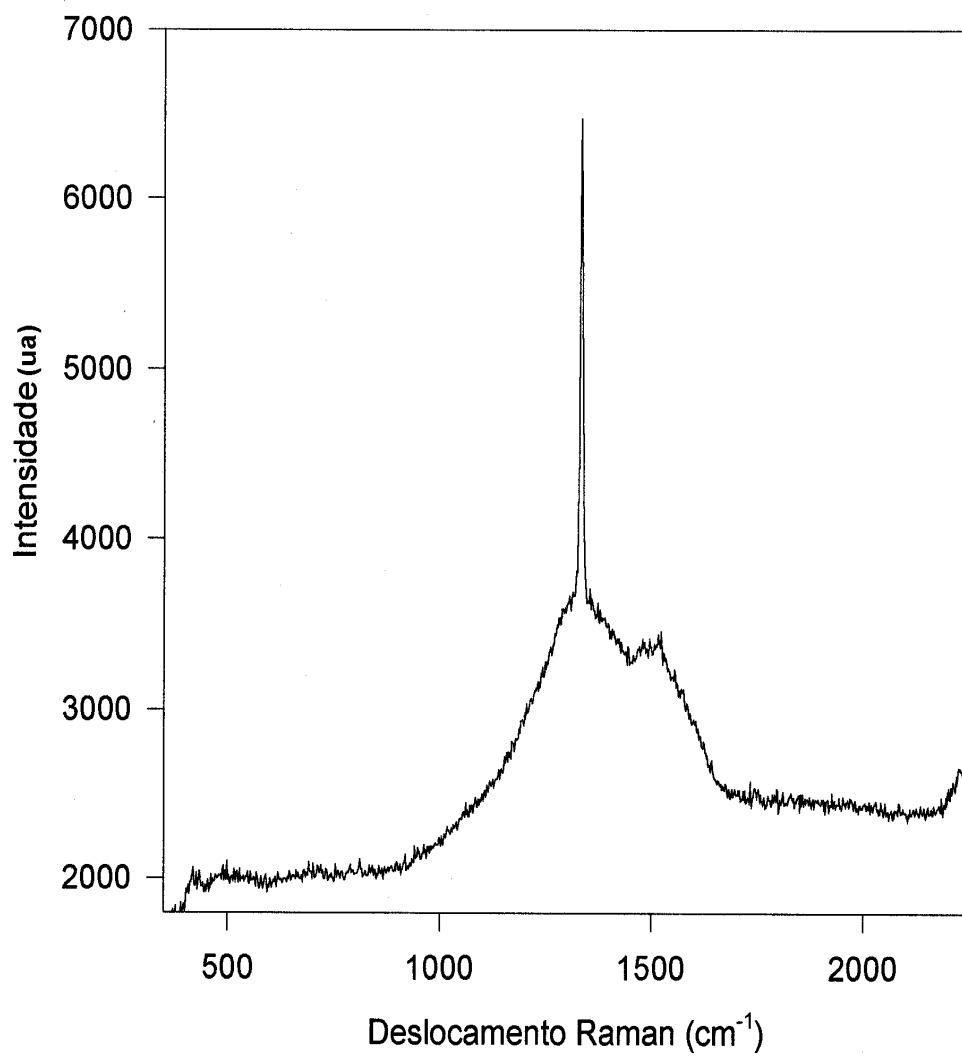


Figura 4.13: Espectro Raman do filme crescido sobre o substrato de *ZrC*.

4.14 que há um aumento nos picos referentes ao ZrC conforme o aumento do tempo de uso do substrato. Os picos correspondentes ao ZrC são mais intensos na zircônia usada várias vezes que na zircônia usada $30min$, porém ambas revelaram a formação deste carboneto.

Como a zircônia sofre transição de fase em altas temperaturas, investigamos por difração de raios-X sua estabilidade quando submetida ao processo CVD. Na figura 4.15 temos o difratograma de três amostras da zircônia parcialmente estabilizada: o primeiro, de baixo para cima, é de uma amostra apenas sinterizada; o segundo, é de uma amostra que ficou $30min$ em condições de deposição dos filmes de diamante e o terceiro, uma amostra que ficou várias horas nestas condições. Observamos na figura 4.15 que a ZrO_2PE após a compactação e sinterização apresenta-se nas fases cúbica e tetragonal, com vestígios de monoclinica. A ZrO_2PE que ficou $30min$ no reator ainda tem os picos da zircônia cúbica e tetragonal, porém os picos da zircônia monoclinica desapareceram. Para a amostra que ficou muitas horas no reator os picos da fase cúbica e tetragonal estão menos intensos. Os outros picos que aparecem nas amostras de zircônia que já sofreram deposição são de carboneto de zircônio. Estes padrões de difração referem-se à superfície do substrato que estava em contato com o CVD.

A análise da parte debaixo das amostras usadas várias vezes, parte contrária a do crescimento do filme, mostra mesma fase da amostra que foi apenas sinterizada, antes de ser submetida ao CVD. Ou seja, o processo CVD provoca mudanças estruturais apenas na superfície do substrato que está em contato com o plasma.

A outra característica importante na deposição no substrato da ZrO_2PE é que o filme não fica aderido no substrato. Os espectros Raman do filme de diamante crescido na ZrO_2PE mostraram que o diamante crescido em contato

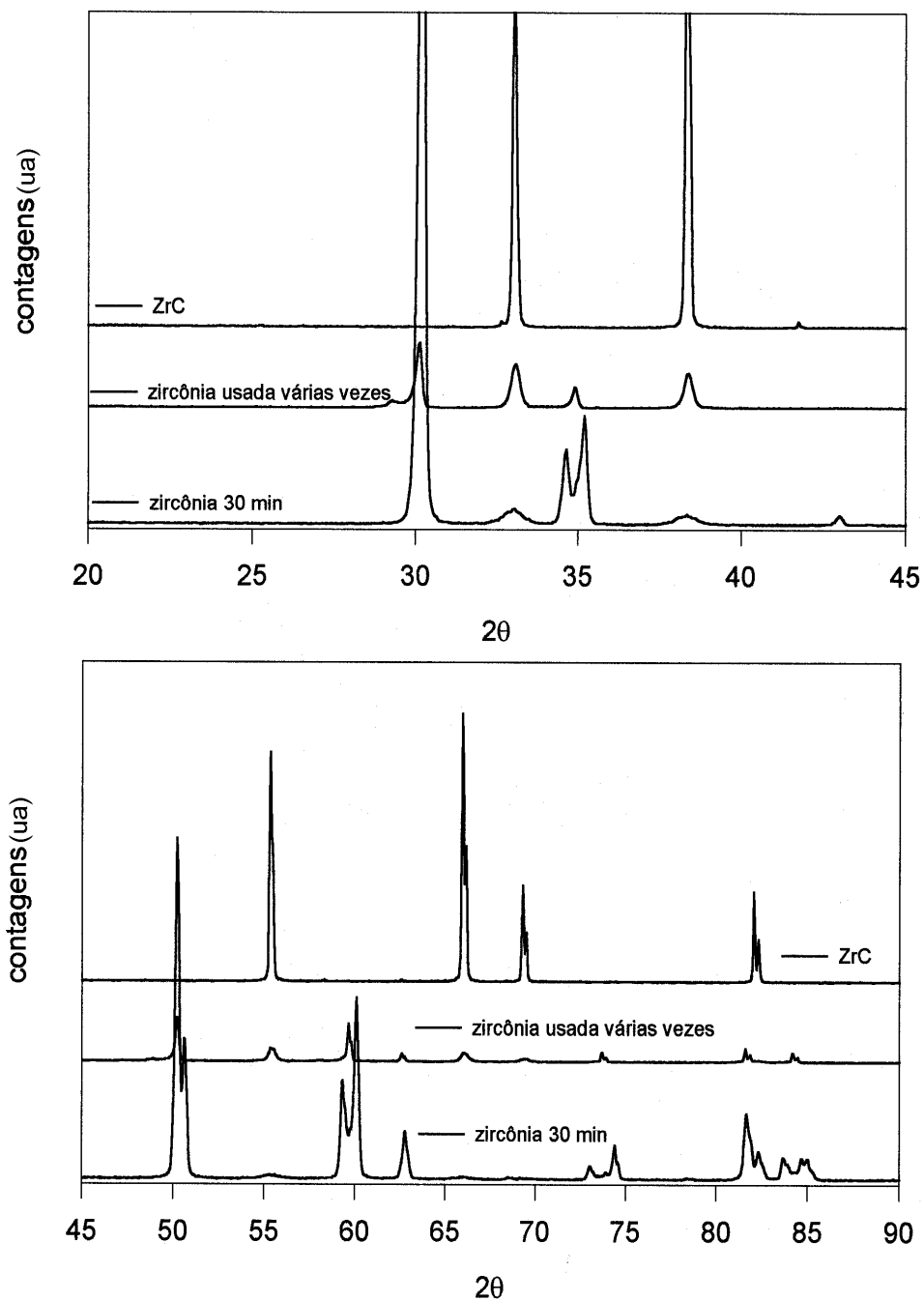


Figura 4.14: Aumento na intensidade dos picos de ZrC no padrão de difração de raios-X da zircônia parcialmente estabilizada que ficou muitas horas no ambiente CVD, comparativamente com uma que ficou 30 min.

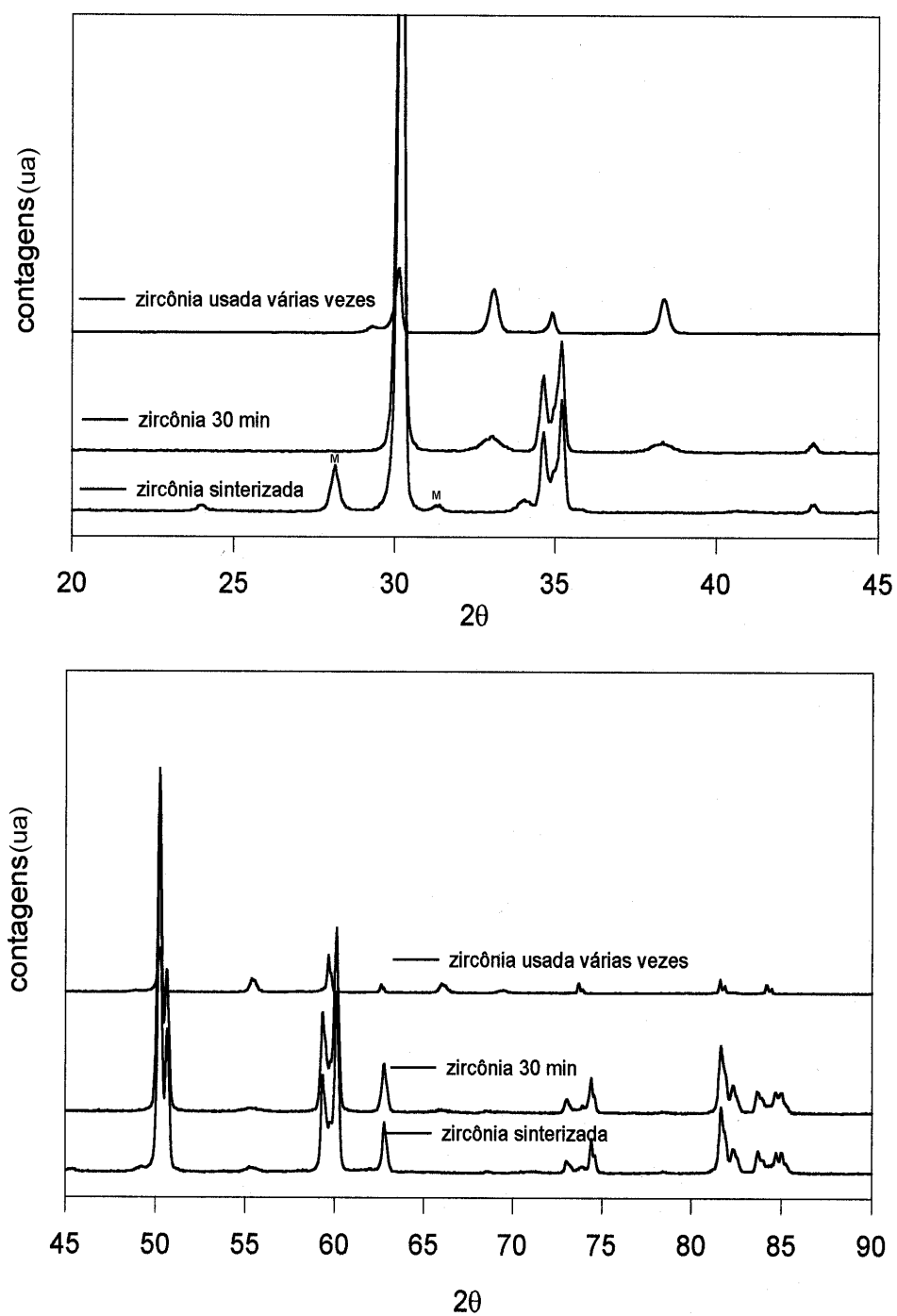


Figura 4.15: Padrão de difração de raios-X da zircônia parcialmente estabilizada.

com o substrato tinha o mesmo grau de cristalinidade daquele que fica em contato do plasma, que é mais rugoso. Podemos observar no espectro Raman da figura 4.20 que há pouca fluorescência nos filmes crescidos sobre a ZrO_2PE e que o espectro do lado que fica em contato com o substrato e do lado do crescimento do filme são semelhantes. Para o lado liso, o pico está em $1330,4cm^{-1}$ e para o lado rugoso em $1330,2cm^{-1}$ o que indica que filme não está tensionado e que, pelo contrário estaria sob tensão do tipo “trativa”. A largura dos picos são $7,1cm^{-1}$ e $8,8cm^{-1}$ no lado liso e rugoso respectivamente. Ao compararmos com um espectro Raman de filmes crescidos sobre o tradicional substrato de silício o que temos é uma grande diferença entre os espectros da ZrO_2PE e do Si. Pois como mostra a figura 4.17, há uma fluorescência muito grande na parte de crescimento do filme (parte rugosa). No lado do filme que fica em contato com o substrato não é possível distinguir o pico do diamante devido à elevada fluorescência relacionada às impurezas.

O estudo da nucleação do filme de diamante crescido sobre substratos de zircônia parcialmente estabilizada foi realizado com os substratos tratados de três formas diferentes, conforme podemos ver na figura 4.18. As figuras da coluna da direita são da nucleação mais próxima das bordas dos substratos, as da coluna da esquerda são do centro. Todas são amostras com $8mm$ de diâmetro e o tempo de deposição foi $15min$. O primeiro substrato, na figura 4.18(a) e 4.18(b), foi apenas compactado e sinterizado, possui a topografia natural decorrente da preparação da pastilha, como se pode ver atrás dos grãos de diamante, os contornos dos grãos da zircônia. O segundo substrato, 4.18(c) e 4.18(d), foi polido com pasta de diamante, conseqüentemente já existiam sementes de diamante na superfície antes da deposição. A superfície ficou mais lisa e não se observa o contorno dos

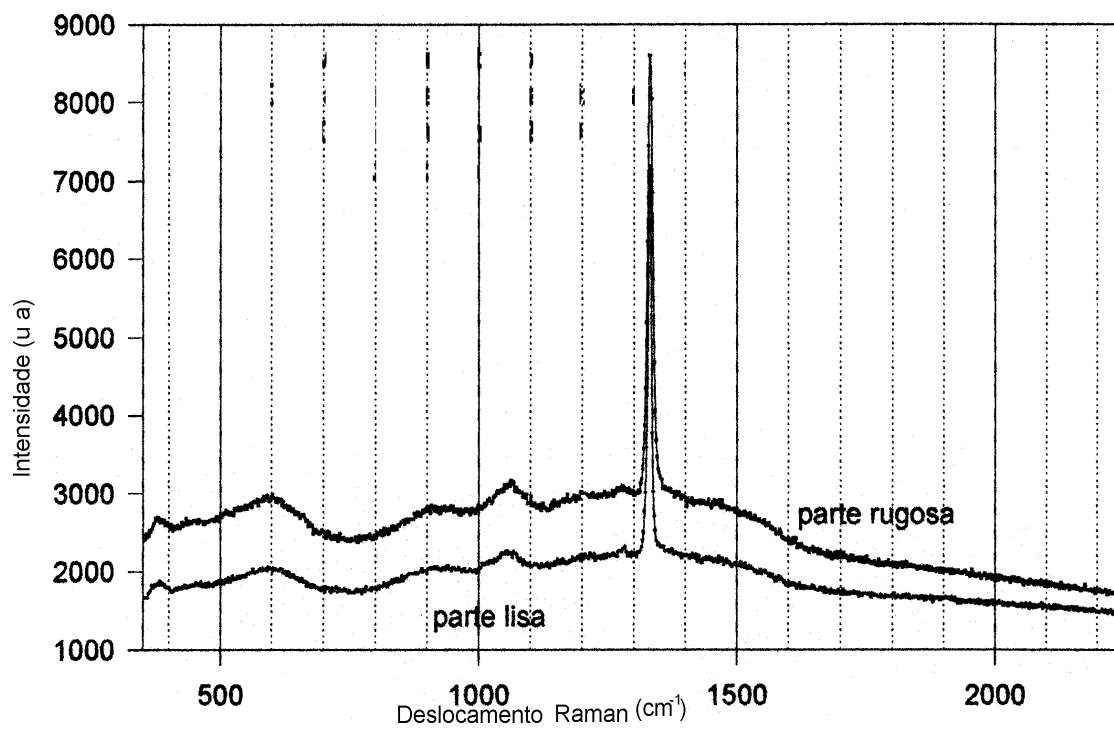


Figura 4.16: Espectro Raman do filme de diamante crescido sobre a zircônia parcialmente estabilizada: parte lisa se refere ao filme que ficou em contato com o substrato e parte rugosa ao lado do crescimento do filme.

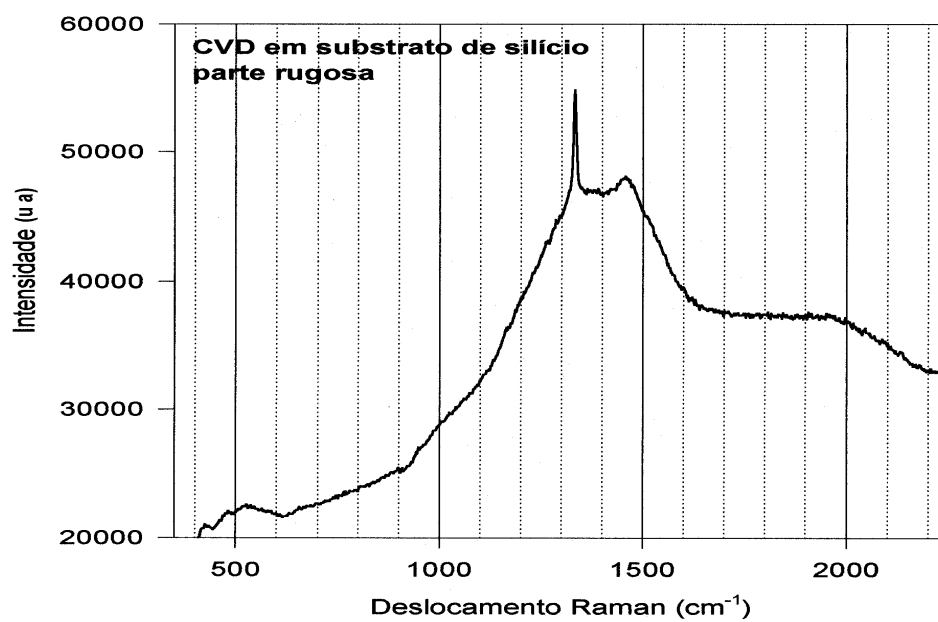


Figura 4.17: Espectro Raman do filme crescido sobre substrato de silício correspondente à parte rugosa do filme.

grãos. E o terceiro substrato, 4.18 (e) e 4.18 (f), é de uma zircônia que já sofreu deposição outras vezes e que não havia sido polida na primeira vez. Abaixo de cada figura temos a nucleação de diamante em cada região de cada substrato após $15min$ de deposição. O que se observa é que em substratos polidos com pasta de diamante a nucleação é maior do que naqueles sem polimento, como é esperado. E em substratos sem polimento mas que já foi utilizado em outras deposições, a nucleação é maior, como mostra a figura 4.18 (e) e 4.18 (f): existem alguns vazios a serem preenchidos mas o filme está quase todo fechado em apenas $15min$ de deposição.

Na figura 4.19 temos os filmes crescidos sobre a zircônia parcialmente estabilizada. Em média a taxa de crescimento é em torno de 5 a $6\mu m/h$ nas condições utilizadas.

Verificamos, através de testes preliminares, que é possível crescer filmes de diamante sobre substratos de zircônia parcialmente estabilizada com perfil não plano: como o filme não adere ao substrato ele adquire o formato do perfil do substrato o que pode ter aplicações práticas interessantes.

As vantagens do uso da zircônia parcialmente estabilizada para deposição de filme de diamante estão diretamente relacionadas ao fato de que o filme não adere, tem excelente cristalinidade, não fica tensionado, a taxa de nucleação alta e o substrato pode ser reutilizado. Para explicar este comportamento diferenciado observado no caso da zircônia parcialmente estabilizada, consideramos o estudo realizado por Kanetkar S. M., et al [38], que estudaram o uso deste material como uma camada intermediária entre o silício e o diamante.

Segundo Kanetkar S. M. et al [38], as ligações O-H auxiliam no crescimento dos filmes de diamante. Como a zircônia é um óxido, é provável que se formem

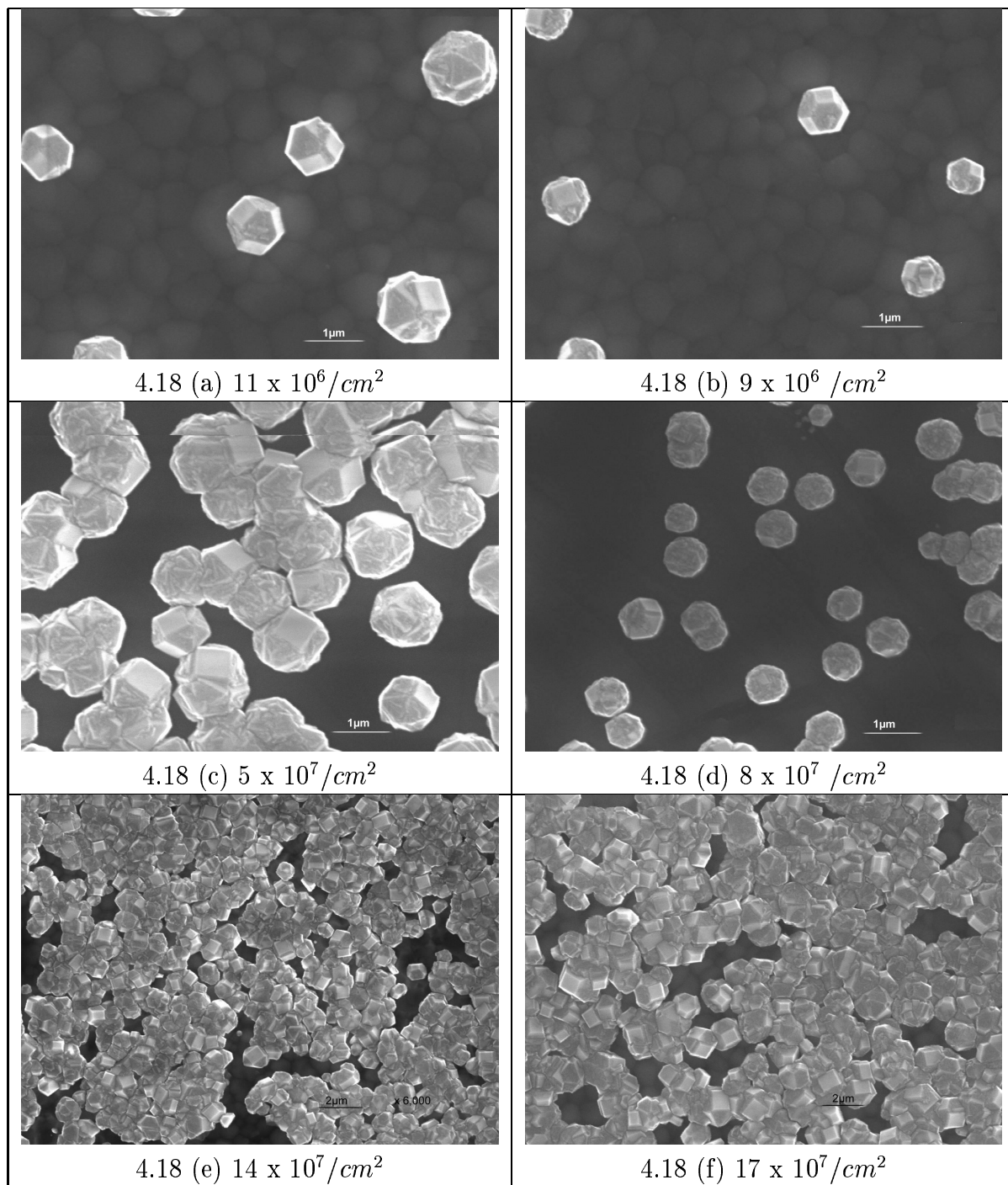


Figura 4.18: Microscopia realizada para estudo da nucleação na zircônia parcialmente estabilizada. Em (a) e (b) o substrato não recebeu pré-tratamento, em (c) e (d) o substrato foi polido com pasta de diamante e em (e) e (f) o substrato já havia sofrido deposições anteriores.

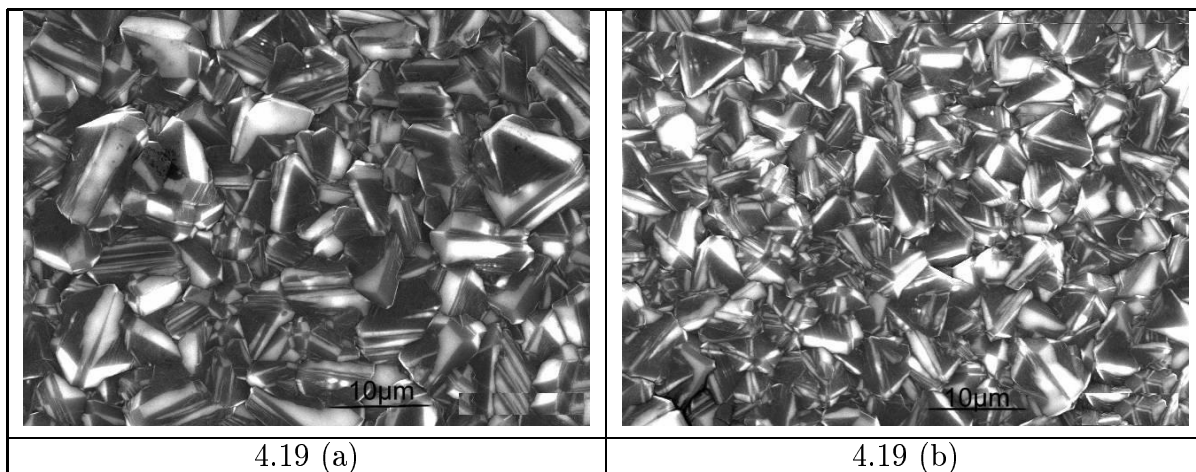


Figura 4.19: Microscopia do filme crescido sobre zircônia parcialmente estabilizada. Em (a) temos a borda do filme e em (b) o centro.

ligações O-H na superfície, auxiliando a nucleação [17]. Além disso, a presença dos íons Zr^{+4} na superfície favoreceria a ligação com os átomos de carbono do plasma, formando uma camada de carboneto, que funcionaria como uma barreira que não permite que o metal do substrato possa se difundir e contaminar o filme. Concomitante a isto, a presença de um certo grau de reatividade entre a região de crescimento e o ambiente pode levar a criação de uma morfologia favorável na superfície, com certos tipos de defeitos, que levam a formação contínua de sítios de nucleação.

A justificativa proposta para não aderência do filme ao substrato está relacionada ao fato da ZrO_2PE ser permeável ao oxigênio, por ter vacâncias de oxigênio. Este oxigênio inicialmente ficaria saturado de hidrogênio, e o carbono iniciaria a nucleação do diamante. Depois de formada a base do filme (coalescido), a quantidade de hidrogênio no substrato diminui consideravelmente e o oxigênio que permearia a zircônia parcialmente estabilizada poderia interagir com o carbono, limpando a base do filme, ou seja, removendo o carbono não-diamante na forma de CO_2 . Esta seria a razão, possivelmente, para que o espectro Raman do filme

que fica em contato com a superfície seja similar ao da superfície de crescimento, sem fluorescência, diferente do caso de filmes que ficam aderidos aos substratos.

Segundo Hanson et al [39] a perda de oxigênio devido ao aquecimento e a substituição do oxigênio por outro átomo, no nosso caso carbono, é que muda a cor da zircônia estabilizada, de branca para prateada. Outro fator que comprova este fato é o aumento da condutividade elétrica, provavelmente devido ao ZrC que se formou. A volta da cor branca depois da zircônia ter sido aquecida ao ar provavelmente ocorreu pela oxidação do carboneto devido à incorporação de O_2 .

O gradiente térmico na zircônia, juntamente com a atmosfera altamente reativa, são os responsáveis pela diminuição da fração da fase monoclinica apenas na superfície do substrato em contato com o plasma. A concentração relativa da ítria na superfície também pode ter sido alterada diante da formação do carboneto, favorecendo a estabilização da fase cúbica (ou tetragonal). Com o uso prolongado da zircônia parcialmente estabilizada nestas condições do CVD, é possível que ela acabe transformando-se integralmente em ZrO_2 cúbica, ao longo de todo o seu volume, o que poderia ocasionar trincas e definir o limite de uso deste substrato. Nos experimentos realizados não foi possível atingirmos este limite.

4.1 Resultados Comparativos

Nesta seção analisaremos os resultados obtidos, apresentados na seção anterior, de uma forma conjunta, procurando correlacioná-los com as propriedades físicas dos materiais estudados.

Condutividade Térmica

A condutividade térmica dos substratos é um dos principais fatores que de-

Compostos	Condutividade Térmica ($W/m^{\circ}C$)	Potência (kW)
<i>Diamante CVD</i>	400 a 1600	
<i>Silício</i>	390	3
<i>TiB₂</i>	78,10	3
<i>h - BN</i>	paralelo: 27 pendicular: 31 ao eixo de compressão	3
<i>ZrSiO₄</i>	4,04	2,5
<i>Al₂Si₄O₁₀(OH)₂</i>	1,38	2,0
<i>Al₂O₃</i>	7,22	2,5
<i>ZrC</i>	21	2,5
<i>ZrO₂ TE</i>	2,51	2
<i>ZrO₂PE</i>	2,93	2,5

Tabela 4.2: Tabela da condutividade térmica e da potência aplicada aos substratos.

terminam a potência aplicada ao equipamento para que se alcance a temperatura necessária no processo de deposição, o que está diretamente relacionado à energia consumida durante o processo de deposição. Quanto maior a condutividade térmica do material, maior será a potência necessária para elevar a sua temperatura, e maior será o consumo de energia. A correlação entre a potência aplicada ao reator e a condutividade térmica do substrato pode ser vista na tabela 4.2. É importante citar que o substrato, colocado sobre a base de molibdênio, fica, por um lado em contato com o plasma e, por outro, com a base refrigerada por circulação de água, cuja temperatura é em torno de $18^{\circ}C$. A potência do plasma necessária para atingir a temperatura na superfície do substrato ideal para deposição de diamante, depende também, das dimensões do substrato.

Expansão Térmica

Entre os compostos estudados a zircônia totalmente estabilizada é a que apresenta o maior coeficiente de expansão térmica, como podemos ver na tabela 3.2, porém não é este o fator que ocasiona o rompimento do substrato durante o processo de deposição uma vez que o filme não fica aderido ao substrato. Para a ZrO_2PE o coeficiente de expansão térmica é também elevado, mas como o filme não fica aderido ao substrato, não há o problema de tensões térmicas acumuladas no filme que poderiam provocar a ruptura do mesmo durante o resfriamento do substrato. Pelo contrário, os espectros Raman do filme depositado na zircônia parcialmente estabilizada mostram que não há tensões acumuladas. Entretanto, para a alumina e diboreto de titânio que também possuem expansão térmica elevada, muito diferente do coeficiente de expansão térmica do filme de diamante CVD, o filme de diamante cresce e estilhaça durante o resfriamento do substrato. Ou seja, esta propriedade física, comparada com a do diamante influencia diretamente o grau de tensionamento interno do filme quando há aderência no substrato. Caso contrário, ela não é um fator que pode descartar possíveis candidatos a substratos, podendo ser, inclusive, interessante para o caso onde queira se minimizar a adesão do filme.

Parâmetro de Rede

Em relação aos parâmetros de rede e à estrutura cristalina, não podemos afirmar se eles possuem relação direta com a nucleação e com o crescimento dos filmes ou não. O que constatamos é que os filmes nucleiam e crescem nos substratos de zircão, com parâmetros de rede de 6,60 e 6,61 Å bem diferente do parâmetro do diamante, e no silício que tem a mesma estrutura cristalina do diamante mas

parâmetros de rede diferentes. Na tabela 3.3 constam os dados da estrutura cristalina e dos parâmetros de rede dos compostos para comparação com os dados do diamante. Os resultados obtidos indicam que ocorre a nucleação do diamante em todos os substratos estudados, sem que seja necessário pré-tratamento com pasta diamantada. Aparentemente esta nucleação tem origem nos defeitos e irregularidades da superfície, de forma que não há correlação direta com os parâmetros de rede do material. Por outro lado, estes parâmetros influenciam individualmente a topografia do substrato.

Topografia

Os resultados mostraram que a influência da topografia do substrato na nucleação dos filmes é um fator relevante no processo. O gráfico 4.20 mostra o tamanho médio de grão dos compostos sinterizados em função da nucleação no centro dos substratos para deposição sem pré-tratamento. Observa-se no gráfico que há uma certa correlação entre o tamanho de grão do sinterizado e a densidade de nucleação. Provavelmente a distribuição de tamanhos de grão também seja relevante, ou mais especificamente, a densidade de contornos de grão e defeitos superficiais.

O fato do material formar carboneto aparentemente também aumenta a densidade de nucleação, provavelmente pelo aprisionamento dos átomos de carbono ao substrato. Se considerarmos que o hidrogênio atua como um agente redutor dos substratos óxidos e do TiB_2 , haveria liberação de íons metálicos que reagiriam com os carbonos presentes na atmosfera CVD formando carbonetos. Como ítrio, zircônio e titânio são elementos que estão entre os metais de transição, a formação de carbonetos é possível entre estes elementos, conforme mostrado na

C.

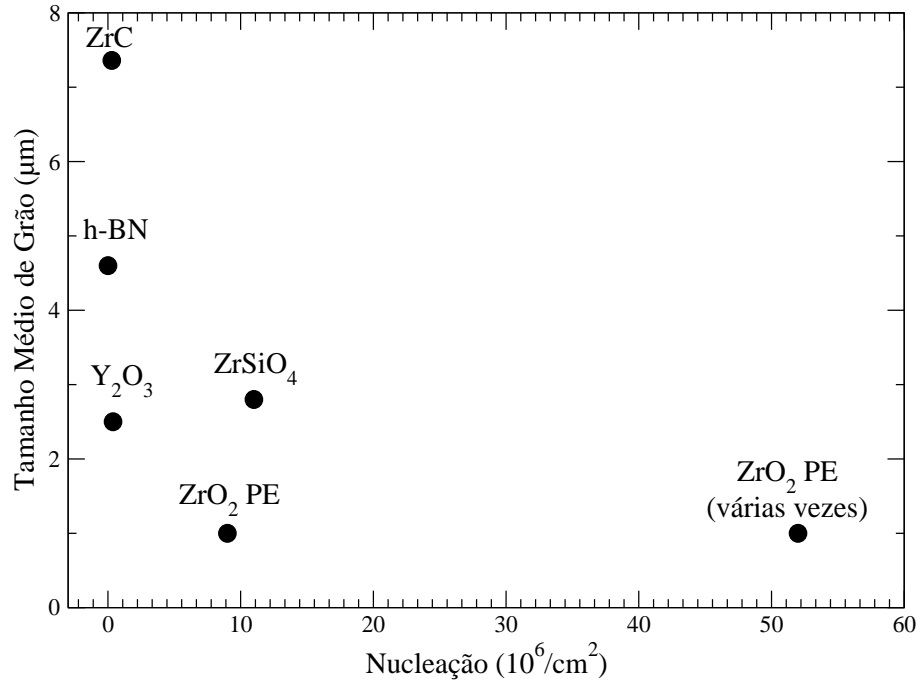


Figura 4.20: Gráfico do tamanho do grão do substrato versus nucleação.

tabela 4.1. Acreditamos que estes carbonetos influenciam o processo de nucleação do diamante nestes materiais. Durante o estágio inicial do processo de deposição, seria formada uma fina camada de carboneto que dificultaria a difusão do carbono para o interior do substrato. Conseqüentemente haveria mais átomos de carbono disponíveis na superfície para nuclear diamante.

Depois que uma camada de diamante cresceu sobre o carboneto duas situações podem ocorrer:

(1) se o substrato não possui vacâncias de oxigênio, como é o caso do zircão, do ZrC e do TiB_2 , o filme continua crescendo com boa aderência ao substrato pela formação do carboneto. Nestes casos a diferença nos coeficientes de expansão térmica do diamante e do substrato podem gerar tensões de origem térmica no filme.

(2) Caso o substrato possua vacâncias de oxigênio como no caso da zircônia e

da ítria, a elevada temperatura no ambiente CVD favorece a difusão de oxigênio pelo substrato. Inicialmente este oxigênio reagiria com a atmosfera saturada em hidrogênio e auxiliaria no processo de nucleação do diamante e do carboneto na superfície. Depois de formada a camada de carboneto e diamante, a reatividade do oxigênio com o hidrogênio seria dificultada, e o oxigênio reagiria com o material depositado na interface. Esta reação poderia provocar a oxidação do próprio carboneto e/ou a “limpeza” do filme de diamante, onde os carbonos que não estejam na fase diamante seriam eliminados pela evaporação de CO_2 , CO , etc. Estes efeitos implicariam num rompimento da adesão entre filme e substrato e numa melhora na qualidade da cristalinidade do filme de diamante na superfície que estaria em contato com o substrato como foi observado no caso da zircônia parcialmente estabilizada. A figura 4.21 representa, de forma esquemática, este mecanismo proposto.

É interessante correlacionar os resultados obtidos para deposição em zircônia parcialmente estabilizada e em carboneto de zircônio. A análise dos padrões de difração de raios-X medidos no substrato de zircônia parcialmente estabilizada após a deposição confirmam a formação da camada de carboneto de zircônio. Entretanto a camada de carboneto de zircônio puro não foi tão eficiente como na zircônia. Provavelmente o tamanho médio de grão, bem maior que o da zircônia, seja responsável pela diferente densidade de nucleação observada nos dois casos. A presença de vacâncias de oxigênio na zircônia parcialmente estabilizada seria responsável pela falta de aderência observada, e pela aderência do filme no caso do carboneto de zircônio.

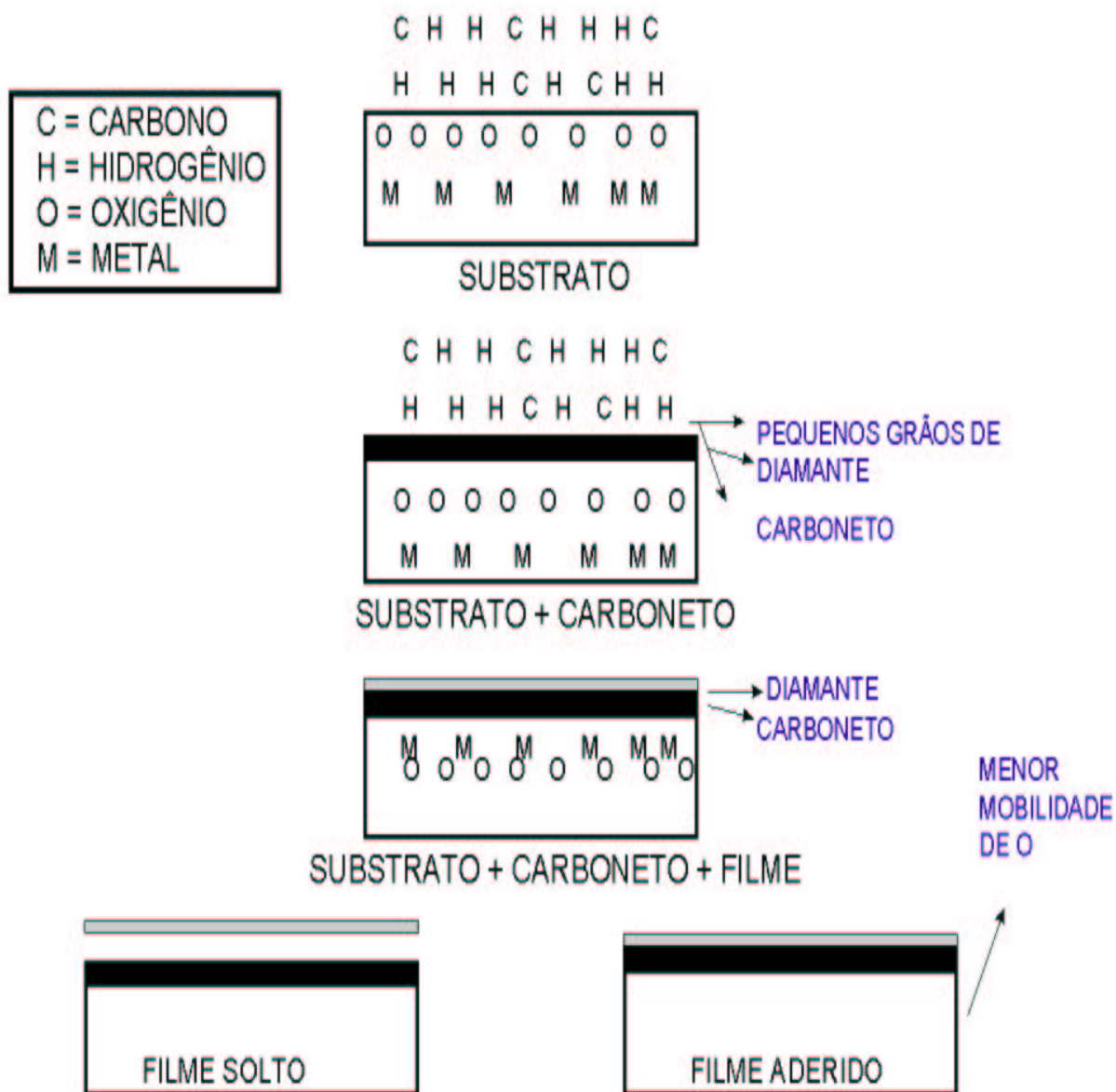


Figura 4.21: Esquema proposto para o que acontece durante o crescimento dos filmes em substratos cerâmicos que formam carbonetos, com o efeito das vacâncias de O_2 .

Capítulo 5

Conclusões

No presente trabalho realizamos um estudo exploratório sobre a viabilidade de utilização de alguns materiais cerâmicos sinterizados como substratos para deposição de diamante CVD. Por um lado, as propriedades tribológicas desses materiais cerâmicos poderiam ser otimizadas através de um recobrimento com filme de diamante se a aderência for adequada. Por outro lado, alguns destes materiais poderiam ser usados como substratos alternativos ao tradicional silício para deposição de filmes auto-sustentados, com vantagens adicionais.

Foi possível obter resultados positivos nos dois sentidos gerando, inclusive, um pedido de depósito de patente.

Além do interesse tecnológico, compreender a nucleação e o crescimento do diamante em diferentes materiais é, por si só um grande desafio. Nosso estudo sistemático com materiais que possuem propriedades distintas permitiu-nos identificar alguns mecanismos relevantes para auxiliar no estudo da nucleação do diamante.

Os resultados para ítria, nitreto de boro hexagonal, alumina e pirofilita não foram satisfatórios, revelando que, nas condições estudadas, estes materiais não

são bons candidatos a substratos. No caso específico da alumina, devido às suas propriedades de interesse para uma série de aplicações e baixo custo, seria conveniente desenvolver estudos adicionais para tentar solucionar o problema.

Quanto ao diboreto de titânio, apesar de ser possível nuclear e crescer filme de diamante, a aderência é fraca, comprometendo o objetivo inicial de recobrir o TiB_2 com diamante para o potencial uso como ferramenta de corte. Estudos adicionais sobre a influência do tamanho de grão do sinterizado de TiB_2 e do efeito do titânio na aderência são interessantes pelo possível impacto tecnológico deste material cerâmico recoberto com diamante.

O filme crescido sobre o substrato de zircão ficou com uma excelente adesão, provavelmente devido ao baixo coeficiente de expansão térmica deste material. Neste caso em particular, seria interessante estudar maneiras de transformar o próprio zircão num substrato mecanicamente resistente e tenaz, por rotas de sinterização mais adequadas, de forma tal que ele possa ser usado para aplicações específicas, recoberto com filme de diamante.

A zircônia totalmente estabilizada não resiste às condições de deposição do MWCVD, fragilizando-se. Contudo a zircônia parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria apresentou resultados excelentes no que diz respeito à deposição de filmes de diamante auto-sustentados. O substrato pode ser reutilizado; as taxas de nucleação e crescimento são elevadas; a cristalinidade do filme é praticamente a mesma nas duas superfícies; o filme não adere ao substrato e, portanto, apresenta baixo nível de tensões internas acumuladas; não é necessário pré-tratamento do substrato nem remoção por ação mecânica ou química após a deposição; a zircônia estabilizada pode ser conformada, o que pode ser usado para crescer filmes de diamante com perfis diversos, etc.

A princípio a topografia do substrato parece ser um fator muito importante pois os próprios contornos de grão nos compactos cerâmicos sinterizados parecem ser sítios preferenciais de nucleação, como revelam as imagens dos minutos iniciais de nucleação, obtidas no MEV. Neste sentido em se tratando de materiais cerâmicos, para que se tenha uma alta nucleação é conveniente que seja utilizado pó de partida com granulometria micrométrica ou submicrométrica e condições de sinterização tais que a densidade de contornos de grão seja elevada.

A possibilidade de formação de carbonetos com o metal do substrato parece favorecer as etapas de nucleação e crescimento do filme, diminuindo a reatividade da atmosfera com o substrato. É interessante ressaltar que os candidatos estudados que não são favoráveis à formação de carbonetos, não conduziram a resultados positivos, como a alumina, o nitreto de boro e a pirofilite. A presença de vacâncias de oxigênio no substrato com boa mobilidade pode provocar a falta de aderência do filme ao substrato de acordo com o modelo apresentado no presente trabalho. A existência de metais catalisadores da transição grafite-diamante, como ferro, cobalto, níquel, manganês, titânio, poderia induzir a formação de uma camada grafítica na interface, que fragilizaria a aderência do filme ao substrato.

O apêndice A apresenta uma tabela comparativa dos resultados obtidos com parâmetros relevantes para possíveis aplicações práticas dos substratos estudados.

Quanto às perspectivas de trabalhos futuros, pretendemos investigar:

- i) o papel dos carbonetos e da química da superfície na nucleação do diamante,
- ii) o efeito do tamanho de grão dos compactos sinterizados na densidade de nucleação do diamante,

- iii) o efeito dos defeitos produzidos na superfície dos compostos através do polimento com diamante e outros materiais abrasivos, na nucleação e na taxa de crescimento,
- iv) o efeito de reiniciar o processo de crescimento de um filme de diamante sobre o substrato de zircônia parcialmente estabilizada a partir de um filme já depositado,
- v) qual o limite de uso de um substrato de zircônia parcialmente estabilizada e quais os fatores que determinam este limite,
- vi) explorar o crescimento de filmes de diamante com perfil complexo a partir de substratos de zircônia parcialmente estabilizada conformados com diferentes perfis.

Apêndice A

Tabelas Comparativas

Tabelas comparativas dos resultados obtidos com parâmetros relevantes para possíveis aplicações práticas dos substratos estudados.

Compostos	Custo Comparativo do Composto	Resistência do Substrato a Várias Deposições
TiB_2	alto	resiste
$h - BN$	alto	resiste
$ZrSiO_4$	baixo	resiste
Y_2O_3	alto	resiste
$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	baixo	não resiste
Al_2O_3	baixo	resiste
ZrC	médio	resiste
ZrO_2 TE	alto	não resiste
ZrO_2 PE	alto	resiste

Tabela A.1: Esta tabela compara o custo relativo do composto e a resistência do substrato a mais de uma deposição.

Compostos	Crescimento do filme	Aderência do Filme ao Substrato
TiB_2	crece	não adere
$h - BN$	crece	adere
$ZrSiO_4$	crece	adere
Y_2O_3	crece	não adere
$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	não cresce	
Al_2O_3	crece	adere
ZrC	crece	adere
ZrO_2 TE	crece	não adere
ZrO_2 PE	crece	não adere

Tabela A.2: Relação entre o crescimento do filme e aderência ao substrato.

Composto	Tempo <i>min</i>	Nucleação <i>núcleos/cm²</i>
$h-BN$	240	9×10^3
ZrC	15	borda 10×10^7 centro 5×10^7
ZrO_2 com sementes	15	borda 8×10^7 centro 5×10^7
ZrO_2 sem sementes	15	borda 11×10^6 centro 9×10^6
ZrO_2 usada várias vezes	15	borda 14×10^7 centro 17×10^7
Y_2O_3	15	borda 4×10^6 centro 4×10^6
$ZrSiO_4$	15	borda 1×10^7 centro 1×10^6

Tabela A.3: As amostras nesta tabela foram depositadas sem tratamento prévio. A tabela contém a densidade de nucleação na borda e no centro do substrato e o tempo que ficaram no CVD.

Referências Bibliográficas

- [1] LUX, B.; HAUBNER, R. Diamond deposition on cutting tools. *Ceramics International*, Faenza, v. 22, n. 4, p. 347-351, 1996.
- [2] OLSON, J. M.; WINDISCHMANN, H. The development of high-performance CVD diamond coated cutting tool inserts. *Diamond Films and Technology*, Tokyo, v. 8, n. 2, p. 105-124, 1998.
- [3] ZORZI, J. E. *Conformação de cerâmicas de alta tecnologia com formas complexas*. 1996. 99 f. Dissertação (Mestre em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.
- [4] MO, Y.; XIA, Y.; WU, W. A nucleation mechanism for diamond film deposited on alumina substrates by microwave plasma CVD. *Journal of Crystal Growth*, Amsterdam, v. 191, n. 3, p. 459-465, July 1998.
- [5] SUBBARAO, E. C. Zirconia: an overview. In: HEUER, A. H.; HOBBS, L. W. (Eds.). *Science and technology of zirconia*. Columbus: American Ceramic Society, 1981. p. 1-24.
- [6] WILLIAMS, W. S. Electrical properties of hard materials. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, Oxford, v. 17 , p. 21-26, 1999.

- [7] BUNDY, F. P. The P, T phase and reaction diagram for elemental carbon, 1979. *Journal of Geophysical Research B*, Washington, v. 85, n. 12, p. 6930-6936, Dec. 1980.
- [8] PEHRSSON, P. E.; CELLI, F. G.; BUTLER, J. E. Chemical mechanisms of diamond CVD. In: DAVIS, R. F. (Ed.). *Diamond films and coatings*. Park Ridge: Noyes Publications, 1993. cap. 3, p. 68-146.
- [9] FRITZEN, C. L. *Estudo da nucleação do diamante obtido por deposição química de vapor*. 1996. 141 f. Tese - (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.
- [10] SUSSUMAN, R. S. et al. A review of the industrial applications of CVD diamond. In: INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON DIAMOND, CUBIC BORON NITRIDE AND THEIR APPLICATIONS, 2000, Vancouver, Canada. *Proceedings of the ...* 2.ed. Skyland: Industrial Diamond ASSN of America, 2000. p. 271-280.
- [11] ABE, T. et al. Formation of 250- μm -diameter diamond crystals by combustion flame method: effects of preformation of molybdenum oxide on substrate. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 73, n. 2, p. 971-976, Jan. 1993.
- [12] SNAIL, A. K.; MARKS, C. M. In situ diamond growth rate measurement using emission interferometry. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 60, n. 25, p. 3135-3137, June 1992.
- [13] BACHMANN, P. K. Plasma CVD techniques for low pressure synthesis of diamond: an overview. In: DAVIES, G. (Ed.). *Properties and growth of diamond*. London: INSPEC, 1994. p. 349-375.

- [14] BUTLER, J. E.; WOODIN, R. L. Thin film diamond growth mechanisms. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, London, v. 342, p. 209-224, 1993.
- [15] MEILUNAS, R. et al. Early stages of plasma synthesis of diamond films. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 54, n. 22, p. 2204-2206, May 1989.
- [16] CHRISTIAN, J. W. *The theory of transformations in metals and alloys*. 2. ed. Oxford: Pergamon Press, 1975. pt. 1, p. 424.
- [17] LIOU, Y. et al. The effect of oxygen in diamond deposition by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Materials Research*, Warrendale, v. 5, n. 11, p. 2305-2312, Nov. 1990.
- [18] FRENKLACH, M. et al. Induced nucleation of diamond powder. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 59, n. 29, p. 546-548, July 1991.
- [19] MATSUMOTO, S.; MATSUI, Y. Electron microscopic observation of diamond particles grown from the vapour phase. *Journal of Materials Science*, London, v. 18, n. 6, p. 1785-1783, June 1983.
- [20] PIEKARCZYK, W. How and why CVD diamond is formed: a solution of the thermodynamic paradox. *Journal of Materials Science*, London, v. 33, n. 13, p. 3443-3453, July 1998.
- [21] FRITZEN, C. L. et al. Diamond nucleation suppression in chemical vapor deposition process. *Diamond Related Materials*, Lausanne, v. 8, n. 12, p. 2110-2117, Dec. 1999.
- [22] AHMED, W. et al. CVD diamond: controlling structure and morphology. *Vacuum*, Zhenkog, v. 56, n. 6, p. 153-158, Mar. 2000.

- [23] KIM, J. S. et al. The morphology changes in diamond synthesized by hot-filament chemical vapor deposition. *Journal of the Applied Physics*, Woodbury, v. 67, n. 7, p. 3354-3356, Apr. 1990.
- [24] OLSON, D. S. et al. A mechanism of CVD diamond film growth deduced from the sequential deposition from sputtered carbon and atomic hydrogen. *Journal of Materials Research*, Warrendale, v. 9, n. 6, p. 1546-1550, June 1994.
- [25] BACHMANN, P. K.; LEERS, D.; LYDTIN, H. Towards a general concept of diamond chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, Lausanne, v. 1, p. 1-12, 1991.
- [26] ZORZI, J. E. *Produção de peças cerâmicas avançadas com perfil complexo*. 2001. 149 f. Tese - (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.
- [27] RILEY, F. L. Aluminum oxide. In: BLOOR, D. et al. (Eds.). *The encyclopedia of advanced materials*. Oxford: Pergamon, 1994. v.1, p. 88-91.
- [28] MUNRO, R. G. Evaluated material properties for a sintered α -alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, Washington, v. 80, n. 8, p. 1919-1928, 1997.
- [29] MUNRO, R. G. Materials properties of titanium diboride. *Journal of Research National Institute Standards and Technology*, Gaithersburg, v. 105, n. 5, p. 709-720, Sept./Oct. 2000.

- [30] DUBRAY, J. J.; PANTANO, C. G.; YARBROUGH W. A. Graphite as a substrate for diamond growth. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 72, n. 1, p. 3136-3142, Oct. 1992.
- [31] JOHANSSON, E.; LARSSON, K.; CARLSSON, J. O. Diamond nucleation on hexagonal boron nitride: an ab initio study of energetics. *Journal of Physical Chemistry*, Washington, v. 99, n. 34, p. 12781-12785, Aug. 1995.
- [32] STEVENS, R. (Ed.). *Zirconia and zirconia ceramics*. Twickeham: Magnesium Elektron, 1986.
- [33] SCOTT, H. G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. *Journal of Materials Science*, London, v. 10, n. 9, p.1527-1535, 1975.
- [34] SKOOG D. A.; HOOLER, J. F.; NIEMAN, T. A. Raman spectroscopy. In: *principles of instrumental analysis*. Orlando: Saunders College Publishing, 1992. cap. 18, p. 429-444.
- [35] SALVADORI, C. *Transformações de fase do argilomineral pirofilita mediante tratamento térmico*. 1988. 117 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
- [36] CARBONE, M.; LARSSON, K.; CARLSSON, J. O. Diamond nucleation on hexagonal boron nitride: a theoretical investigation of influence of nearest substituents. *Journal of Physical Chemistry A*, Washington, v. 101, n. 49, p. 9445 - 9448, Nov. 1997.
- [37] TOTH, L.E. *Transition metal carbides and nitrides*. New York: Academic Press, 1971. cap. 1, p. 1-28.

- [38] KANETKAR, S. M. et al. Diamond nucleation on epitaxially grown Y-ZrO₂ layers on Si(001). *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 63, n. 6, p. 740-742, Aug. 1993.
- [39] HANSON, W. B.; IRONSIDE, K. I.; FERNIE, J. A. Active metal brazing of zirconia. *Acta Materialia*, Bethesda, v. 48, n. 18/19, p. 4673-4676, Dec. 2000.