

**JOMAR ESTEVES BUENO**

**CARACTERIZAÇÃO DO DIAMANTE CVD DEPOSITADO SOB ATMOSFERA  
COM ADIÇÃO DE BAIXA CONCENTRAÇÃO DE N<sub>2</sub>**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do *Campus* de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Projetos e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Teófilo Miguel de Souza

Guaratinguetá  
2007

B928c Bueno, Jomar Esteves  
Caracterização do diamante CVD depositado sob atmosfera com  
adição de baixa concentração de N<sub>2</sub> / Jomar Esteves Bueno.-  
Guaratinguetá : [s.n.], 2007  
82f: il.

Bibliografia: f. 59-64  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,  
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2007  
Orientador: Prof. Dr. Teófilo Miguel de Souza

1. Diamante CVD 2. Filmes finos 3. Cristais  
I. Título

CDU 621

UNESP  UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Faculdade de Engenharia do *Campus* de Guaratinguetá

**“CARACTERIZAÇÃO DO DIAMANTE CVD DEPOSITADO SOB  
ATMOSFERA COM ADIÇÃO DE BAIXA CONCENTRAÇÃO DE N<sub>2</sub>”.**

**JOMAR ESTEVES BUENO**

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Júnior  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. TEÓFILO MIGUEL DE SOUZA  
Orientador / UNESP-Guaratinguetá

Prof. Dr. OSÍRIS CANCELIERI JÚNIOR  
PUC-Paraná

Prof. Dr. SAMUEL EUZÉDICE DE LUCENA  
UNESP-Guaratinguetá

Julho de 2007

## **DADOS CURRICULARES**

### **JOMAR ESTEVES BUENO**

|            |  |
|------------|--|
| NASCIMENTO | 15.10.1968 - SILVEIRAS / SP  |
| FILIAÇÃO   | José Bueno da Silva<br>Margarida Esteves Bueno   |
| 1988/1993  | Curso de Graduação<br>Engenharia Elétrica com ênfase em Telecomunicações<br>INATEL - Santa Rita do Sapucaí / MG  |
| 2003/2005  | Curso de Especialização “Lato Sensu”.<br>Perícias em Engenharia e Avaliações<br>FAAP - São Paulo / SP  |
| 2005/2007  | Curso de Pós-Graduação “Stricto Sensu”<br>Mestrado em Engenharia Mecânica, área de Projetos e<br>Materiais, na Faculdade de Engenharia do <i>Campus</i> de<br>Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista,<br>UNESP. |

De modo especial, pelo tempo não compartilhado, pela paciência e dedicação nos momentos difíceis, dedico esta dissertação à minha esposa Ana Paula, minha companheira nessa viagem e aos nossos amados filhos, Matheus e Carolina, nossa continuidade, que foram os grandes motivadores para a conclusão dos meus estudos.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte fecunda de Luz, de Felicidade e de Virtude, agradeço pelos bens mais valiosos, minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos.

À minha família e amigos, pela compreensão, pelo incentivo nos momentos difíceis e pela companhia nos momentos alegres.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Teófilo Miguel de Souza, um homem de ciência, que jamais deixou de me incentivar. Sem a sua valiosa dedicação, auxílio e orientação, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível.

Às funcionárias da biblioteca e da pós-graduação do *Campus* de Guaratinguetá, pela dedicação, pela presteza e alegria no atendimento e principalmente pela boa vontade de ajudar, seguida sempre de um sorriso.

Aos professores da pós-graduação e demais funcionários, pela qualidade e nível de conhecimento transmitido em todas as etapas do curso.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, área de Projetos e Materiais da UNESP - *Campus* de Guaratinguetá, pela oportunidade de realização deste curso de mestrado.

Aos funcionários e professores do Laboratório de Materiais do DEMAR/EEL-USP *Campus* de Lorena, pela atenção dedicada e pela utilização do microscópio eletrônico de varredura e difratômetro de raios x.

A todos aqueles que de alguma forma participaram deste trabalho, e não foram nominalmente citadas, o meu Muito Obrigado!

*“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende”.*

*LEONARDO DA VINCI*

BUENO, J. E. **Caracterização do diamante CVD depositado sob atmosfera com adição de baixa concentração de N<sub>2</sub>**. 2007. 82p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do *Campus* de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2007.

## **RESUMO**

Sendo um importante e emergente ramo dentro da área dos novos materiais, a deposição de filmes de diamante CVD tem despertado cada vez mais interesse na comunidade científica internacional. O propósito principal dessa dissertação é contribuir com os trabalhos de pesquisa sobre deposição de filmes de diamante CVD, assistidos por filamento quente. O desenvolvimento dos experimentos ocorreu utilizando-se amostras com substratos de Si, sobre as quais foram depositados diamante CVD, com adição de baixa concentração de N<sub>2</sub> à mistura gasosa precursora. Optou-se pela baixa concentração, sendo esta uma condição desafiadora, com poucas informações disponíveis. As amostras resultantes dos experimentos foram caracterizadas através do MEV, DRX e EDX revelando, respectivamente uma morfologia com mesmo tamanho e formato dos cristais, confirmando ainda a presença de filme de diamante CVD, cujos cristais apresentaram dimensões uniformes e o filme formado teve cobertura de toda amostra. Assim verificou-se que com a adição de 0,75% em volume de N<sub>2</sub> houve a deposição de diamante CVD de alta pureza cristalina, ou seja, de alta qualidade.

**PALAVRAS-CHAVE:** diamante CVD, nitrogênio, Si, cristais, filmes finos.

BUENO, J. E. **Characterization of the CVD diamond growth under the presence of low N<sub>2</sub> concentration.** 2007. 82p. Dissertation (Degree of Master in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do *Campus* de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2007.

## **ABSTRACT**

As an important and emergent material the CVD diamond has got the attention of the international scientific communities. This study is aimed at continuing the research about CVD diamond using a hot-filament reactor, analyzing its potential and possibilities of its technological applications. The development of the experiments were done on Si substrate samples and the growth process was studied with the introduction of small concentration of N<sub>2</sub> in the feed gas mixture, during the diamond growth, in the hot-filament reactor by the chemical vapor deposition technique. The decision to choose a small concentration of N<sub>2</sub> was taken because there are few papers and published results. The diamond samples were characterized by scanning electron microscopy and X-ray to verify the properties of the sample and also its morphology. The diamond growth in the nitrogen atmosphere resulted in crystals and thin films with similar morphology and dimensions. Therefore, by the characterization techniques it was verified that the addition of 0,75% in volume of N<sub>2</sub> has resulted in a high crystalline purity CVD diamond deposition.

**KEYWORDS:** diamond CVD, nitrogen, Si, crystals, thin films.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Adaptação do diagrama pressão/temperatura de equilíbrio das fases do diamante e grafite.....   | 5  |
| Figura 2 - Desenho esquemático dos reatores de (a) filamento quente e (b) microondas.....   | 12 |
| Figura 3 - Representação esquemática das reações e do processo de crescimento de diamante CVD no reator de filamento quente.....  | 14 |
| Figura 4 - Fotografia ilustrativa do MEV.....   | 22 |
| Figura 5 - Fotografia ilustrativa do Difratorômetro de raios-x.....   | 24 |
| Figura 6 - Difratorograma típico de um filme de diamante CVD.....   | 25 |
| Figura 7 - Fotografia da matriz do “ <i>Wafer</i> ” de Si.....  | 27 |
| Figura 8 - Fotografia ilustrativa do Ultra-som.....   | 29 |
| Figura 9 - Desenho esquemático do reator de filamento quente.....   | 30 |
| Figura 10 - Fotografia ilustrativa do reator de filamento quente.....   | 31 |
| Figura 11 - Fotografia ilustrativa do mostrador de temperatura.....   | 32 |
| Figura 12 - Fotografia ilustrativa das fontes de alimentação DC do reator.....  | 35 |
| Figura 13 - Fotografia ilustrativa do rotâmetro.....  | 36 |
| Figura 14 - Fotografia ilustrativa do vacuômetro.....   | 37 |
| Figura 15 - Fotomicrografia da amostra de substrato de Si após tratamento abrasivo da superfície.....   | 39 |
| Figura 16 - EDX do substrato de Si.....   | 40 |
| Figura 17 - Difratorograma do Substrato de Si.....  | 41 |
| Figura 18 - Fotomicrografia apresentando a morfologia dos cristais crescidos em atmosfera com presença de 0,75% em volume de N <sub>2</sub> , em 40 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, tempo de deposição de 8 horas, sobre substrato de Si, em reator de filamento quente.. | 44 |
| Figura 19 - Fotomicrografia apresentando a morfologia dos cristais crescidos em atmosfera com presença de 0,75% em volume de N <sub>2</sub> , em 40 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, tempo de deposição de 8 horas, sobre substrato de Si, em reator de filamento quente.. | 45 |
| Figura 20 - Fotomicrografia apresentando a morfologia do filme crescido em atmosfera com presença de 0,75% em volume de N <sub>2</sub> , em 50 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, tempo de deposição de 10 horas, sobre substrato de Si, em reator de filamento quente.      | 46 |
| Figura 21 - Fotomicrografia apresentando a morfologia do filme crescido em atmosfera com presença de 0,75% em volume de N <sub>2</sub> , em 50 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, tempo de deposição de 10 horas, sobre substrato de Si, em reator de filamento quente.      | 47 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 22 - Fotomicrografia apresentando a morfologia do filme crescido em atmosfera com presença de 0,75% em volume de N <sub>2</sub> , em 50 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, tempo de deposição de 10 horas, sobre substrato de Si, em reator de filamento quente.              | 47 |
| Figura 23 - EDX da Amostra 18 indicando os picos do C e do Si, dos cristais crescidos em atmosfera com presença de 0,75% em volume de N <sub>2</sub> , em 40 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, sobre substrato de Si, tempo de deposição de 8 horas, em reator de filamento quente. | 48 |
| Figura 24 - EDX da Amostra 26 indicando os picos do C e do Si, do filme crescido em atmosfera com presença de 0,75% em volume de N <sub>2</sub> , em 50 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, sobre substrato de Si, tempo de deposição de 10 horas, em reator de filamento quente.     | 49 |
| Figura 25 - Difratoograma da amostra contendo cristais de diamante CVD crescidos em atmosfera com presença de 0,75% em volume de N <sub>2</sub> , em 40 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, sobre substrato de Si, em reator de filamento quente, tempo de deposição de 8 horas.      | 51 |
| Figura 26 - Difratoograma da amostra contendo filme de diamante CVD crescido em atmosfera com presença de 0,75% em volume de N <sub>2</sub> , em 50 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, sobre substrato de Si, em reator de filamento quente, tempo de deposição de 10 horas.         | 52 |
| Figura 27 - Fotomicrografia apresentando a morfologia dos cristais de diamante CVD crescidos em atmosfera com presença de 0,75% em volume de N <sub>2</sub> , em 40 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, tempo de deposição de 8 horas.  | 53 |
| Figura 28 - Fotomicrografia apresentando a morfologia dos cristais de diamante CVD crescidos em atmosfera com presença de 0,75% em volume de N <sub>2</sub> , em 50 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, tempo de deposição de 10 horas.   | 54 |
| Figura 29 - Fotomicrografia apresentando a morfologia dos cristais de diamante CVD crescidos em atmosfera com presença de 0,75% em volume de N <sub>2</sub> , em 50 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, com tempo de deposição de 10 horas.   | 55 |

## **LISTA DE TABELAS**

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Procedimento de preparo do substrato de Si.....                           | 28 |
| Tabela 2 - Composição da mistura gasosa.....   | 33 |
| Tabela 3 - Resultado dos experimentos com variação da vazão da mistura gasosa.....   | 42 |
| Tabela 4 - Resultado dos experimentos com variação da pressão interna do reator .... | 43 |

## LISTA DE ABREVIATURAS, TRADUÇÕES, SÍMBOLOS E SIGLAS

|                          |   |
|--------------------------|---|
| Angstrom                 | - ( $\text{\AA}$ ) unidade de pequenas escalas de medida de distância; corresponde a $10^{-10}$ m.  |
| $\lambda$                | - comprimento de onda   |
| $\theta$                 | - ângulo de difração de raios X   |
| $\mu\text{m}$            | - micrometro, corresponde a $10^{-6}$ metros  |
| $\text{C}_2\text{H}_2$   | - fórmula química do acetileno  |
| $\text{C}_2\text{H}_4$   | - fórmula química peróxido de hidrogênio  |
| $\text{CCl}_2\text{F}_2$ | - fórmula química do Freon-12   |
| $\text{C}_d$             | - carbono de superfície do diamante   |
| $\text{C}_g$             | - carbono de superfície do grafite  |
| $\text{CH}_3$            | - fórmula química do metila   |
| $\text{CH}_4$            | - fórmula química do metano   |
| CN                       | - ligações químicas do tipo carbono + nitrogênio  |
| Co                       | - símbolo do elemento cobalto   |
| Cu                       | - símbolo do elemento cobre   |
| CVD                      | - (do inglês “Chemical Vapor Deposition”): deposição química a partir da fase vapor.  |
| DRX                      | - Difração de raios-X   |
| EDX                      | - (do inglês “Energy Dispersive X-Ray”): energia dispersiva de Raios X  |
| eV                       | - elétron-volt (unidade de energia)   |
| GaAs                     | - fórmula química do arseneto de gálio  |
| GaN                      | - fórmula química do nitreto de gálio   |
| GPa                      | - unidade de pressão em gigapascal  |
| $\text{H}_2$             | - hidrogênio molecular  |
| HCN                      | - ligações químicas do tipo hidrogênio + carbono + nitrogênio   |
| HFCVD                    | - (do inglês “Hot Filament Assisted Chemical Vapor Deposition”): deposição química a partir da fase vapor assistida pela técnica do filamento quente. |
| HPHT                     | - (do inglês “High Pressure High Temperature”): Alta pressão e alta temperatura.  |
| <i>in situ</i>           | - no local  |

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| InP                            | - fórmula química do fosfeto de índio   |
| K                              | - Kelvin  |
| kV                             | - quilovolt   |
| MEV                            | - Microscópio eletrônico de varredura   |
| Mo                             | - símbolo do elemento molibdênio  |
| N <sub>2</sub>                 | - nitrogênio molecular  |
| Ni                             | - símbolo do elemento níquel  |
| O <sub>2</sub>                 | - oxigênio molecular  |
| °C                             | - Graus Celsius   |
| Pt                             | - símbolo do elemento platina   |
| RAMAN                          | - RSS (do inglês “Raman Scattering Spectroscopy”): espectroscopia de espalhamento Raman |
| sccm                           | - (do inglês “Standard Cubic Centimeters per Minute”)                                   |
| Si                             | - símbolo do elemento silício   |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | - fórmula química do nitreto de silício   |
| SiC                            | - fórmula química do carbeto de silício   |
| Sp <sup>2</sup>                | - hibridação  |
| Sp <sup>3</sup>                | - hibridação  |
| TaC                            | - fórmula química do carbeto de tântalo   |
| T <sub>c</sub>                 | - temperatura de deposição do diamante CVD  |
| Ti                             | - símbolo do elemento titânio   |
| Torr                           | - unidade de pressão em torricelli correspondente a 133 pascal                          |
| W                              | - símbolo do elemento tungstênio  |
| WC                             | - fórmula química do carboneto de tungstênio  |
| WC-CO                          | - fórmula química do carbeto de tungstênio com adição de cobalto                        |

## SUMÁRIO

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1      | OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS                               | 1         |
| 1.2      | METODOLOGIA DE PESQUISA                                      | 2         |
| 1.3      | A ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO                                   | 3         |
| <b>2</b> | <b>O DIAMANTE</b>  | <b>4</b>  |
| 2.1      | A SÍNTESE DO DIAMANTE  | 4         |
| 2.1.1    | O diamante CVD   | 7         |
| 2.1.2    | O processo de crescimento do diamante a partir da fase vapor | 10        |
| 2.1.3    | Os reatores para obtenção do diamante CVD                    | 12        |
| 2.1.4    | A mistura gasosa precursora típica                           | 13        |
| 2.1.5    | A adição de nitrogênio                                       | 20        |
| 2.2      | AS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO                                | 21        |
| 2.2.1    | A microscopia eletrônica de varredura                        | 21        |
| 2.2.2    | A espectroscopia de dispersão de energia de raios X          | 23        |
| 2.2.3    | A difração de raios X  | 24        |
| <b>3</b> | <b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>                           | <b>25</b> |
| 3.1      | O PREPARO DAS AMOSTRAS                                       | 26        |
| 3.1.1    | O polimento da superfície do substrato                       | 28        |
| 3.1.2    | A limpeza da superfície da amostra                           | 28        |
| 3.2      | O REATOR DE FILAMENTO QUENTE                                 | 29        |
| 3.3      | A DEPOSIÇÃO DO DIAMANTE CVD                                  | 32        |
| 3.3.1    | A adição de N <sub>2</sub> à mistura precursora              | 33        |
| 3.3.2    | A variação do fluxo da mistura gasosa precursora             | 36        |
| 3.3.3    | A variação da pressão interna do reator                      | 36        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS</b>  | <b>38</b> |
| 4.1      | O PREPARO DAS AMOSTRAS                                       | 38        |
| 4.1.1    | O substrato de Si  | 38        |
| 4.1.2    | A análise EDX do substrato de Si                             | 40        |
| 4.1.3    | A Análise de difração de raios X do substrato de Si          | 40        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 4.2      | O Crescimento de Filmes de Diamante CVD, com adição de N <sub>2</sub> à mistura precursora, a 800 °C----- | 41        |
| 4.2.1    | A variação da vazão da mistura gasosa-----  | 42        |
| 4.2.2    | A variação da pressão interna do reator-----  | 43        |
| 4.3      | A CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS-----  | 43        |
| 4.3.1    | A microscopia eletrônica de varredura-----  | 44        |
| 4.3.1.1  | MEV da amostra depositada em 40 Torr-----   | 44        |
| 4.3.1.2  | MEV da amostra depositada em 50 Torr-----   | 45        |
| 4.3.2    | A dispersão de energia de raios x-----  | 48        |
| 4.3.2.1  | EDX da amostra depositada em 40 Torr-----   | 48        |
| 4.3.2.2  | EDX da amostra depositada em 50 Torr-----   | 49        |
| 4.3.3    | A difração de raios x-----  | 49        |
| 4.3.3.1  | DRX da amostra depositada em 40 Torr-----   | 50        |
| 4.3.3.2  | DRX da amostra depositada em 50 Torr-----   | 51        |
| 4.4      | O EFEITO DA PRESENÇA DE N <sub>2</sub> NA MORFOLOGIA DO DIAMANTE CVD                                      | 52        |
| <b>5</b> | <b>CONSIDERAÇÕES FINAIS-----</b>  | <b>56</b> |
| 5.1      | SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS-----   | 57        |
|          | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----   | 59        |

## 1 INTRODUÇÃO

A palavra diamante teve sua origem na palavra grega “*adámas*”, que significa invencível, sendo um nome que muito bem define este belo cristal que, por si só, já causa grande fascínio (AMNH, 2007).

Além das aplicações em joalheria, o consumo de diamante para fins industriais é consideravelmente superior à sua oferta pela extração de fontes naturais, sendo esta demanda complementada pela produção de diamante sintético.

Os estudos com processos de dopagem do diamante sintético, crescido por deposição química a partir da fase vapor, com a introdução de impurezas dopantes durante o processo de crescimento, vêm sendo realizados no mundo todo.

Este trabalho de dissertação apresenta um panorama dos esforços para o desenvolvimento de novos materiais, objetivando ampliar o conhecimento científico e aplicá-lo no aperfeiçoamento tecnológico, sendo um dos primeiros trabalhos realizados, com adição de impurezas na mistura precursora típica, dentro do grupo de pesquisas do Laboratório de Diamante CVD e Novos Materiais - UNESP/ Guaratinguetá.

### 1.1 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

O material focalizado é o diamante produzido em laboratório pelo processo denominado “Deposição Química na Fase Vapor” ou simplesmente diamante CVD. Visando obter diamantes CVD com propriedades úteis em aplicações industriais, sendo econômica e tecnicamente viáveis, propondo-se a realizar experimentos com a adição de baixa concentração de  $N_2$  à mistura gasosa precursora.

A mistura gasosa precursora convencionalmente utilizada e com mais aceitação pelos pesquisadores tem sido a composição básica de  $CH_4$  e  $H_2$ , nas proporções de (0,1 – 15%) de  $CH_4$  e (85 – 99,9 %) de  $H_2$  (KANDA; AKAISHI; YAMAOKA, 1999).

O objetivo geral deste trabalho é a adição de uma baixa concentração de  $N_2$  à mistura precursora típica, o que representa, para a mistura gasosa utilizada, 0,75% em volume de  $N_2$  e obter as condições apropriadas, utilizando reator de filamento quente, para a deposição de diamante CVD nesta atmosfera com baixa concentração de  $N_2$ .

Optou-se por este tema de pesquisa, uma vez que estudos sobre a adição de baixa concentração em volume de nitrogênio à mistura gasosa precursora básica, para a formação do diamante CVD, têm sido pouco divulgado em produção bibliográfica.

Para alcançar estes objetivos gerais os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- a) Estudar e compreender o modelo para deposição de diamante CVD;
- b) Realizar os devidos ajustes e adaptações no reator de filamento quente;
- c) Identificar quais variáveis envolvidas no processo de crescimento poderiam ser controladas;
- d) Analisar as práticas realizadas por outros pesquisadores sobre o tema em tela;
- e) Caracterizar as amostras pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, dispersão de energia de raios X e ainda difração de raios X;
- f) Apresentar a análise final dos resultados em forma de conclusões e sugestões de aplicações do diamante CVD obtido.

Trata-se, portanto, de um trabalho experimental que busca obter informações sobre a influência da presença de  $N_2$  na deposição de diamantes CVD, utilizando reator de filamento quente, verificando a morfologia superficial do cristal e do filme com sua pureza cristalina.

## 1.2 METODOLOGIA DE PESQUISA

Esta pesquisa foi classificada como experimental, apresentando resultados qualitativos, obtidos através de três técnicas de caracterização não destrutivas, obedecendo as seguintes fases:

- 1- Pesquisa bibliográfica, com o objetivo de realizar uma análise preliminar sobre o tema da dissertação e verificar a disponibilidade de material bibliográfico;
- 2- Definição do problema;
- 3- Elaboração do projeto de pesquisa;
- 4- Adequação do laboratório de diamante CVD para a realização dos experimentos;

- 5- Seleção e aquisição de material para desenvolvimento das pesquisas;
- 6- Preparo adequado dos substratos;
- 7- Realização dos experimentos e obtenção das amostras;
- 8- Caracterização das amostras;
- 9- Análise e discussão dos resultados;
- 10- Considerações finais e sugestões.

### 1.3 A ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está estruturada em cinco capítulos, com 82 páginas impressas digitalmente, sendo ilustrada com 29 figuras e 4 tabelas, conforme descrito a seguir:

- **Capítulo 1** – introdução e proposta do trabalho a ser desenvolvido com os objetivos gerais e específicos, metodologia de pesquisa e a estrutura da dissertação.
- **Capítulo 2** – é apresentado um breve histórico sobre o diamante, com a revisão da literatura do desenvolvimento das técnicas de produção de diamante artificial em laboratório (diamante CVD), suas características e as técnicas utilizadas, neste trabalho, para caracterização das amostras.
- **Capítulo 3** – é feita a descrição dos processos experimentais, adotados neste trabalho, para obtenção do diamante CVD com adição de baixa concentração de nitrogênio à mistura gasosa precursora.
- **Capítulo 4** – é dedicado à análise das amostras de diamante CVD, obtidas em reator de filamento quente com adição de baixa concentração de nitrogênio à mistura gasosa precursora.
- **Capítulo 5** – apresenta as conclusões, as considerações finais e sugestões para trabalhos futuros sobre a deposição de cristais e filmes de diamante CVD, com baixa concentração de N<sub>2</sub>.

## 2 O DIAMANTE

Bem mais que uma pedra preciosa, o diamante vem sendo admirado ao longo da história da Humanidade também por suas características, contendo, do ponto de vista científico e tecnológico, algumas das propriedades mais peculiares dos materiais até então conhecidos. Por apresentar peculiaridades tais como alta dureza (sendo o material mais duro que se conhece -  $10.000 \text{ kg/mm}^2$ ), coeficiente de atrito muito baixo (0,05), baixo coeficiente de dilatação térmica e excelente acabamento superficial, o diamante tem sido muito pesquisado. Destacam-se ainda suas característica transparência à radiação na região espectral desde o ultravioleta até o infravermelho, alto índice de refração (2,47), características eletrônicas, alta condutividade térmica ( $20 \text{ W/cmK}$ ) e um alto Band-Gap de 5,5 eV. Por fim, sendo um material orgânico, também possui as propriedades de bio e hemocompatibilidade, apresentando-se, portanto, como um material com grandes possibilidades de aplicações em diversas áreas do conhecimento humano (TALLAIRE et al., 2006).

O uso do diamante natural em larga escala, para muitas aplicações tecnológicas, é absolutamente inviável, devido não somente ao seu alto custo, mas principalmente às limitações tecnológicas. Por isto, é de grande importância o desenvolvimento de métodos de sínteses artificiais e o aperfeiçoamento de métodos de produção de diamante sintético, tornando viável sua utilização em aplicações industriais.

### 2.1 A SÍNTESE DO DIAMANTE

As tentativas de síntese do diamante foram iniciadas a partir do conhecimento de sua natureza elementar, bem como de evidências geológicas que indicavam que o diamante natural seria formado em condições de alta pressão e alta temperatura (VILLANUEVA, 2003).

Os primeiros esforços para a obtenção do filme de diamante em baixas pressões, metaestável, datam do final da década de 40 e início da década de 50 e, mais posteriormente, no Instituto de Físico-Química de Moscou, a partir do início da década de 60. O trabalho de William G. Ervesole, na Union Carbide Corporation (1953), não

foi divulgado naquela época. Nesta mesma linha trabalhou o grupo de Angus na Case Western Reserve University, nos Estados Unidos (ANGUS, 1991). O resultado desses trabalhos mostrou que é possível crescer diamantes em condições em que estes são metaestáveis, conforme se verifica a partir do diagrama de fase na Figura 1, mas com taxas de crescimento ainda muito baixas, da ordem de um angstrom por hora. Verificou-se, embora timidamente, que na região do diagrama de fase onde há grafite é possível obter o diamante a partir do processo CVD em pressões sub-atmosféricas e temperaturas inferiores a 1000 °C. No final da década de 70 e início da década de 80, caracterizou-se o que Angus (1992) chamou de início da “era moderna” do crescimento de diamante em baixa pressão. O grupo russo de Deraygin foi o primeiro a relatar a taxa de crescimento da ordem de fração de um micrometro por hora, mas sem divulgar seus métodos de crescimento, sendo que a mais significativa contribuição veio, no entanto, de grupos japoneses. A partir de 1982, muitos trabalhos desses grupos divulgaram a síntese de diamante a taxas de alguns micrometros por hora, usando a técnica assistida por filamento quente, sempre com misturas de pequenas porcentagens de metano em hidrogênio (KAMO 1990).

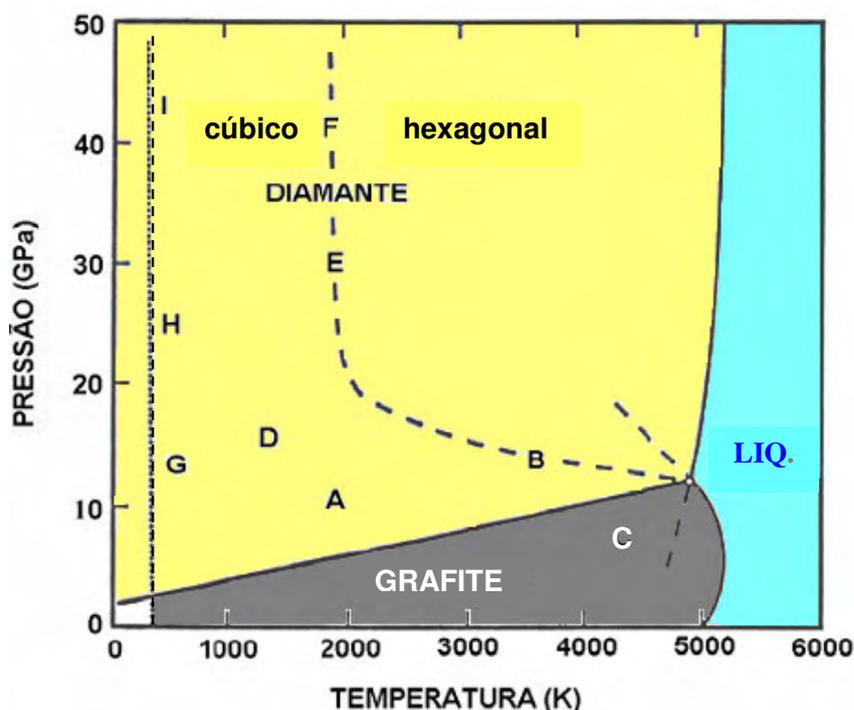


Figura 1 - Adaptação do diagrama pressão/temperatura de equilíbrio das fases do diamante e grafite (Bertholdo, 2001).

As duas formas alotrópicas de carbono mais conhecidas são o grafite e o diamante, sendo que a estabilidade entre estas duas espécies pode ser explicada através do diagrama de fases do carbono, mostrado na Figura 1, onde podem ser diferenciadas algumas regiões importantes as quais estão representadas por letras maiúsculas e que estão listadas a seguir:

- ✓ **A** - Síntese comercial do diamante a partir do grafite, na presença de catalisadores metálicos em alta pressão;
- ✓ **B** - Relação P/T limite para a transformação sólido-sólido da grafite em diamante;
- ✓ **C** - Relação P/T limite para a ocorrência de uma transformação sólido-sólido de diamante em grafite;
- ✓ **D** - Região onde um monocristal de grafite converte-se em diamante cúbico;
- ✓ **B, E, F** - Ciclo de conversão do grafite (ou do diamante hexagonal) em diamante cúbico;
- ✓ **G, H, I** - Percurso no qual um monocristal de grafite é comprimido na direção do eixo c, à temperatura ambiente, visando sua conversão a diamante cúbico, sendo este caminho reversível após a diminuição da pressão (BERTHOLDO, 2001).

As linhas contínuas presentes no diagrama representam as regiões de equilíbrio termodinamicamente estáveis limitando as regiões de estabilidade do grafite e do diamante. Neste diagrama nota-se que, em condições normais de temperatura (T) e pressão (P), o grafite é a fase mais estável.

Dentre os métodos de produção de diamantes artificiais existentes, atualmente, os mais comuns são: o de alta pressão e alta temperatura e o de deposição química a partir da fase vapor, sendo este segundo método o adotado para realização deste trabalho.

Destes métodos, o HPHT é o de tecnologia mais antiga, que vem sendo usada há mais de quarenta anos para a produção industrial, alcançando cerca de 80 toneladas anuais de produção mundial de diamante. Esta produção vem suprimindo a maior parte

das necessidades de diamante no mercado de ferramentas de corte, de usinagem para a indústria mecânica e tribológica para o polimento de materiais.

A técnica de deposição CVD, embora tenha tido o seu início de desenvolvimento na mesma época do HPHT, é uma tecnologia que ainda está em desenvolvimento, propiciando uma pesquisa altamente atraente, devido ao fato de fenômenos físicos e químicos, envolvidos nesses processos, não serem completamente entendidos. Devido às baixas taxas de crescimento proporcionadas pela técnica CVD, não houve interesse comercial, o que justifica o avanço alcançado apenas pela técnica HPHT.

### 2.1.1 O diamante CVD

Por suas características e pelo seu grande potencial de aplicabilidade em soluções tecnológicas, o diamante torna-se um promissor material para uso em novas tecnologias, ainda que sua utilização na ciência e na engenharia seja limitada, devido à sua escassez e alto custo. Com o avanço tecnológico, tem sido possível desenvolver técnicas para obtenção do diamante sob a forma de filmes finos.

Através de processo de deposição química na fase vapor é possível formar, sobre a superfície de um substrato, filmes finos de diamante, sendo uma técnica economicamente viável para a produção de filmes de diamantes. Assim sendo, o crescimento de estruturas heteroepitaxiais sobre substratos de Si, SiC, Ni, TiN, TiC, dentre outros, tem sido possível, conseguindo-se filmes de diamante com alta qualidade (Polini et al., 2006). Porém, o mais fascinante na técnica CVD é a possibilidade de crescer diamantes ou outros materiais, em diversas formas, sobre diferentes substratos, tanto em forma de filmes finos como em filmes auto-sustentados, com espessura superior a 2 mm e em áreas superiores a 500 cm<sup>2</sup>. Estes fatos tornam a obtenção do filme de diamante CVD, para aplicações tecnológicas, uma área de grande interesse científico e industrial, englobando a maioria das áreas do conhecimento humano.

Enquanto filmes de diamantes homoepitaxiais podem facilitar o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, o alto custo e a limitada disponibilidade de produção natural ou artificial de substratos de cristais únicos (*single-crystals*) dificultarão a

comercialização dessas estruturas. Infelizmente o processo mais comum e economicamente viável de crescimento de filmes de diamante, o CVD, em substratos não-diamante, produz estruturas policristalinas. As propriedades ópticas e elétricas, desses filmes policristalinos, podem ter significativa diferença em relação aos diamantes de cristais únicos (JANY C. et al., 2000). Entretanto, para aumentar o desempenho desses dispositivos, um melhor conhecimento e compreensão das estruturas e propriedades dos filmes de diamante são ainda necessários, exigindo ainda muitos estudos. Apesar de muitos anos de pesquisa, o conhecimento a respeito das propriedades eletrônicas assim como os efeitos dos contaminantes, em sua formação e crescimento, são muito escassos, principalmente sobre a densidade e a distribuição de energia dos diamantes naturais e defeitos extrínsecos em filmes de diamante policristalino. Para estas deposições são utilizados reatores, sendo os mais comuns os de filamento quente e de plasma de microondas.

Filmes finos e auto-sustentados vêm sendo depositados sobre diversos materiais, para inúmeras aplicações, seja como revestimento de ferramentas, revestimento de janelas ópticas ou ainda como eletrodos para eletroquímica e implantes. De forma geral, filmes finos de diamante utilizados em aplicações tribológicas têm um grande potencial tecnológico (KOMURA et al., 2005).

A deposição de diamante em substratos de ligas ferrosas também tem sido investigada por muitos pesquisadores devido à disponibilidade, baixo custo e por ser um dos materiais mais utilizados na indústria. Apesar do imenso interesse tecnológico e comercial, é amplamente conhecido que a deposição de diamante sobre substrato de metais ferrosos ainda evidenciam dificuldades, sendo um desafio a ser superado.

Muitos grupos de pesquisa ainda dirigem seus esforços para melhorar a adesão fraca e aumentar a baixa taxa de crescimento típica da deposição de diamante CVD sobre ligas de aço, sendo limitada a deposição direta de filmes de diamante CVD sobre aços (SILVA et al., 2004).

Pesquisadores têm estudado a aderência resultante entre os filmes de diamante CVD e os substratos de WC-CO, a vídea, que é a principal tendência no estudo de ferramentas com filmes de diamante (HAUBNER; LUX, 2006).

A introdução de filmes finos e tecnologias de produção de diamantes policristalinos, para recobrimento, levaram a importantes melhorias em vários campos de aplicação industrial.

Sabe-se que o diamante pode ser depositado em uma grande variedade de materiais, como os metais (Si, W, Ti, Mo, Co, Cu, dentre outros), e cerâmicos (SiC, WC, TaC), (SPITSYN et al., 1981).

Os filmes de diamante CVD têm sido utilizados em ferramentas devido à sua dureza, resistência ao calor e por serem quimicamente inertes. As ferramentas recobertas com diamante são feitas geralmente de SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou de metal mais duro, como WC-CO, entretanto devido à presença de CO na fase de formação, é difícil produzir filmes de diamante que possam aderir ao convencional WC-CO (POLINI et al., 2006).

Existe um grande interesse da comunidade científica em torno deste tema, com um número elevado de publicações, cuja abrangência vai desde a preocupação com esclarecimentos básicos, relacionados com os princípios dos mecanismos de crescimento dos filmes finos de diamante CVD, até as mais variadas aplicações que este material pode proporcionar. A busca por estas aplicações é também representada pelo grande número de patentes que surgiram a respeito, demonstrando sua grande importância para o mercado e, conseqüentemente, para os interesses da sociedade (BERTHOLDO, 2001).

Nas pesquisas em crescimento de diamante CVD, o maior desafio é compreender o processo e desenvolver métodos de deposição sobre os mais diversos materiais, em particular, alguns metais de amplo uso tecnológico.

Neste trabalho foi realizada a deposição de cristais e filmes de diamante CVD sobre substrato de Si tipo N.

### 2.1.2 O processo de crescimento do diamante a partir da fase vapor

O diamante é composto de átomos de carbono ligados entre si por ligações C-C do tipo  $sp^3$ . A mistura gasosa no interior do reator tem que possuir fontes de carbono, por exemplo, hidrocarbonetos. Apesar da química da formação do diamante CVD não ser completamente entendida, sabe-se que a presença do hidrogênio em excesso é importante no crescimento dos filmes. A mistura gasosa precursora convencional apresenta  $CH_4$  e  $H_2$  e, para que haja filmes de diamante de boa qualidade, a concentração de  $CH_4$  deve ser pequena (GOODWIN, 1993).

O mecanismo de crescimento, mundialmente, mais aceito pelos pesquisadores, é o que apresenta o radical metila ( $CH_3$ ) como precursor na formação dos filmes de diamante CVD.

Os mecanismos de reação na fase gasosa, mais aceitos, para modelagem de reatores de filamento quente, apresentam um número elevado de reações químicas, dificultando a modelagem dos reatores CVD. Alguns processos são fundamentais, tais como a química gasosa do hidrogênio molecular, do hidrogênio atômico, assim como dos principais hidrocarbonetos e o seu papel no crescimento. O hidrogênio atômico é considerado como o radical mais importante na melhora da qualidade do filme de diamante assim como também na sua taxa de crescimento. A participação do hidrogênio atômico nas reações de superfície é fundamental para a estabilização da fase diamantífera e é um ponto de concordância entre os pesquisadores na modelagem dos mecanismos de crescimento do diamante CVD. No método de filamento quente, o hidrogênio atômico forma-se pela decomposição térmica do hidrogênio molecular bem próximo ao filamento. O carbono é introduzido no reator a partir dos hidrocarbonetos. Muitos estudos foram e estão sendo realizados para saber quais são as espécies químicas (radicais de hidrocarbonetos) responsáveis pelo transporte do carbono até a superfície de crescimento do filme de diamante. É interessante notar que o próprio reator pode ser projetado com a finalidade de proporcionar a adequada concentração dessas espécies nas regiões de maior interesse. O processo de ativação é a principal diferença entre os vários métodos de crescimento disponíveis, podendo ser térmico,

por plasma, por radiação ultravioleta por laser ou por combustão. A temperatura da fase gasosa varia de um método para outro, mas é tipicamente maior que 2000° C, sendo que nesta temperatura o gás ativado é extremamente reativo, contendo altas concentrações de radicais (ANGUS, 1991).

Muitos mecanismos de interação entre hidrocarbonetos e as superfícies do diamante foram inicialmente idealizados considerando-se, na maior parte dos casos, as espécies  $\text{CH}_3$  e  $\text{C}_2\text{H}_2$  como precursoras. Um dos primeiros mecanismos propostos foi apresentado em 1986 para crescimento na superfície (111). Este modelo se baseia na adsorção de uma monocamada de  $\text{CH}_3$  que posteriormente perde hidrogênio através de reações provenientes da fase gasosa (KAMO, 2000).

Consiste na ativação de uma mistura gasosa contendo hidrocarboneto e hidrogênio, através da reação entre os radicais gasosos onde o material é depositado sobre um substrato. É interessante notar que tanto a formação do diamante natural como do diamante artificial pelo processo HPHT envolve pressões e temperaturas altíssimas, no entanto o diamante CVD pode ser crescido em pressões inferiores à atmosférica e temperaturas menores que 1000° C. Este processo pode ser explicado como uma combinação de fatores termodinâmicos e de cinética das reações químicas envolvidas (ANGUS, 1991).

O grafite é mais estável que o diamante apenas por uma diferença de energia livre de 0,692 kcal/mol, na condição de pressão normal. Portanto, termodinamicamente seria mais provável o crescimento somente de grafite no reator. Entretanto, com a adição de hidrogênio atômico podem ser formadas superfícies de diamante com as ligações dessas superfícies terminadas em hidrogênio, as quais são, termodinamicamente, mais estáveis do que as ligações gráficas. O hidrogênio atômico também reage com a grafite formando, novamente, radicais de metano que são eliminados pela bomba de vácuo. Estes fatores conjugados de forma adequada (estabilidade do diamante recoberto com hidrogênio e reatividade do hidrogênio com o carbono ligado na forma  $\text{sp}^2$ ) levam ao crescimento predominante da fase diamantífera no substrato (CORRÊA, 2004).

### 2.1.3 Os reatores para obtenção do diamante CVD

Existem vários tipos de reatores em função das especificidades e do método de excitação, sendo os reatores mais tradicionais, utilizados para obtenção do diamante CVD, o de filamento quente (Figura 2a) e o de plasma de microondas (Figura 2b).

No reator de filamento quente a ativação da mistura gasosa é feita a partir da energia liberada, em forma de calor, pelo filamento incandescente. Suas vantagens são os reduzidos investimentos de equipamento necessário e a facilidade de escalonamento para crescimento em grandes áreas. A energia adicionada aos gases no interior do reator para que haja o processo de formação de diamante é puramente térmica. Os filamentos são geralmente construídos com metais refratários (tungstênio, tântalo, molibdênio ou rênio), sendo posicionados, tipicamente, em distâncias inferiores a 1 cm da superfície do substrato. O aquecimento é obtido por efeito Joule, em temperaturas em torno de 2000°C, para dissociar as moléculas da mistura gasosa que apresenta entre 0,1% - 2,0% em volume de metano diluído em hidrogênio, com pressão entre 20 - 100 Torr. A dissociação catalítica do hidrogênio molecular envolve adsorção do hidrogênio molecular na superfície do filamento, seguida pela evaporação de hidrogênio atômico de volta à fase gasosa.

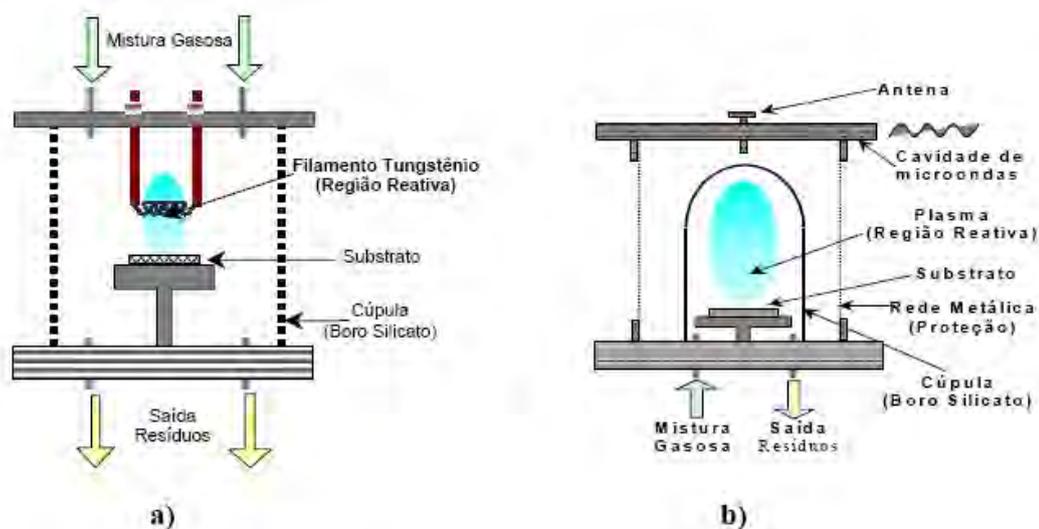


Figura 2 - Desenho esquemático dos reatores de (a) filamento quente e (b) microondas (adaptado de Bueno; Souza, 2004)

No reator de microondas é criado um plasma com a mistura gasosa a partir da energia proveniente de uma antena de microondas cuja frequência típica é de 2,45 GHz. O plasma é confinado no interior do reator, onde as condições da mistura gasosa se assemelham às condições do reator de filamento quente, com concentrações em torno de 0,2% a 5,0% em volume de CH<sub>4</sub>, diluído em hidrogênio, com taxa de crescimento típica entre 0,1 a 5 µm/h. O reator de microondas apresenta-se como uma forma promissora para crescimento de filmes de diamantes uniformes e de alta qualidade, no entanto, sua construção é mais complexa e requer alto custo em relação ao reator de filamento quente (BUTLER; WOODIN, 1993).

O filamento afeta as concentrações da fase gasosa, como fonte térmica, conduzindo as reações para a condição de equilíbrio termodinâmico e como catalisador da dissociação de hidrogênio atômico. A concentração de radicais provenientes dos hidrocarbonetos aumenta também à medida que a temperatura do filamento aumenta. Nesse tipo de reator a taxa de crescimento do filme de diamante pode variar em torno de 0,1 a 10 µm/h (ANGUS, 1991). Sua construção é relativamente simples, apresentando algumas desvantagens em sua operação, como a deformação e fragilidade do filamento devido à absorção de carbono em altas temperaturas. A taxa de crescimento é baixa, sendo a uniformidade da área de crescimento dependente da forma do filamento e de sua proximidade com o substrato

Das técnicas apresentadas para deposição dos filmes de Diamante CVD, a assistida por filamento quente é a que apresenta possibilidade de implantação com menor investimento. Esta técnica produz um diamante com maior grau de impurezas devido à presença de carbetos do substrato e do filamento. A técnica que necessita de equipamentos mais complexos é a do plasma de microondas, porém fornece um diamante com maior grau de pureza em comparação com a obtida através de reatores assistidos a filamento quente (BUENO; SOUZA, 2004).

#### **2.1.4 A mistura gasosa precursora típica**

O crescimento de filmes de diamante em baixas pressões, a princípio não seria possível, isto porque o grafite, nas condições típicas de crescimento pelo método

CVD, é energeticamente mais favorável. O fato de o diamante crescer nestas condições não é ainda totalmente esclarecido.

Os gases introduzidos no reator são compostos tipicamente de hidrogênio molecular ( $H_2$ ) e metano ( $CH_4$ ), este último em pequenas concentrações que podem variar de 0,1 a 1,5 % em volume.

Os reagentes, metano e hidrogênio, ao passarem através da região ativa, região esta com alta energia (temperatura) provida pelo filamento de tungstênio, são ativados, ou seja ocorre a dissociação das moléculas gasosas da mistura precursora. Uma série de reações é então iniciada, em uma escala de tempo variando de  $10^{-9}$  segundos em cada colisão das partículas dos gases, durante sua permanência no reator em torno de  $10^{-4}$  à 10 segundos. As fases resultantes das reações são transportadas, através de um fluxo forçado, difusão e convecção através do reator, eventualmente atingindo o substrato ou sendo sugada para fora do reator.

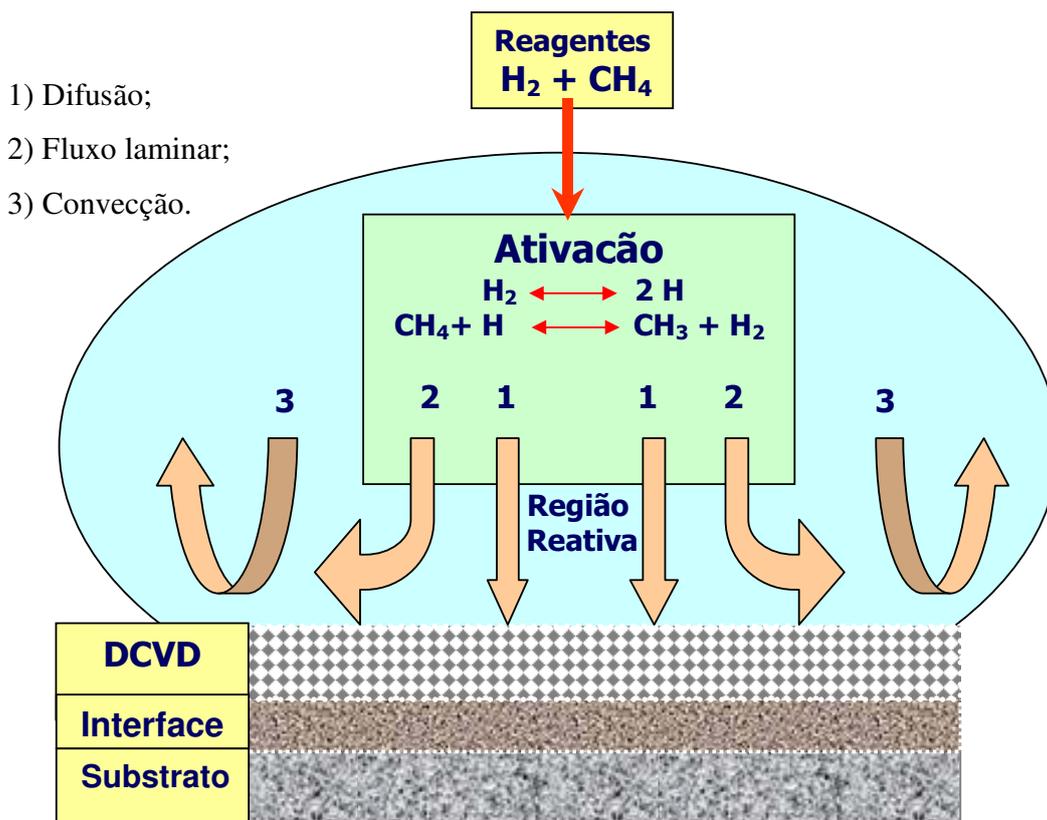


Figura 3 - Representação esquemática das reações e do processo de crescimento de diamante CVD no reator de filamento quente (adaptado de DAVIS, 1992).

Próximo ao substrato, esses gases poderão se difundir em uma região estagnada, chamada interface. Na superfície do substrato, vários processos poderão ocorrer, tais como adsorção, desorção, difusão e ainda reações químicas que poderão ser vantajosas ou não para o crescimento dos cristais de diamante e a relativa importância dos vários processos que ocorrem na superfície é uma complexa função da temperatura, da estrutura e da composição da superfície exposta.

As espécies gasosas são constantemente renovadas através de uma complexa associação de mecanismos de transporte presentes no interior do reator (Difusão, Vazão e Convecção), sendo que a influência de cada uma dessas variáveis pode ser alterada em função do tipo de reator e do tipo de excitação utilizada.

A análise foi estendida para explicar a deposição de diamante, na fase gasosa, em um sistema fechado, onde a deposição ocorre em uma atmosfera saturada em hidrogênio em um estado de não equilíbrio termodinâmico. Análises do processo requerem uma compreensão da cinética e do controle das reações e dos reagentes no interior do reator. Os radicais livres detectados na fase gasosa, próximos à superfície, mostram que o tempo de duração desses reagentes deve ocorrer no momento em que estes estejam próximos à superfície da amostra (Davis, 1992).

No caso específico desta pesquisa foi adotado 1,5% vol de  $\text{CH}_4$ , porém, outros gases reativos, como o oxigênio e compostos halogenados, podem também ser utilizados para aumentar a reatividade para remoção das fases gráficas.

Uma parte importante do processo de crescimento do filme de diamante CVD é o uso de métodos de ativação de mistura gasosa composta de hidrogênio molecular e um outro gás que contém o elemento carbono (hidrocarboneto). Entende-se por ativação o processo de dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico, considerado o principal precursor de ativação para o crescimento, e também a dissociação do hidrocarboneto (BUTLER; WOODIN, 1993).

Não se tem apenas a dissociação dos gases componentes da mistura, uma vez que ela ocorre na presença de altos gradientes de temperatura na região de ativação, mas sim por condições onde o equilíbrio termodinâmico não é atingido. O processo de ativação é a principal diferença entre os vários métodos de crescimento de diamante hoje disponíveis. A mistura gasosa flui através do reator, passando pela região de

ativação e atinge a superfície do substrato. O hidrogênio molecular é dissociado para ativar o processo. A maior parte dos mecanismos que ocorrem na fase gasosa para produzir o filme de diamante CVD envolve o radical metila e/ou acetileno como sendo as principais espécies precursoras (MATSUMOTO, 2000).

Com base nos resultados dos experimentos que obtiveram sucesso no crescimento de filmes de diamante, os fatos que podem ser considerados relevantes são:

- a) A ativação do gás, em altas temperaturas, necessária para se obter a dissociação do hidrogênio e do hidrocarboneto e ainda taxas de crescimento apreciáveis.
- b) A relativa independência do método de ativação, seja ele filamento quente, plasma ou outro método.
- c) A presença de hidrogênio é essencial, sendo que o hidrogênio atômico em condições de supersaturação promove o crescimento.
- d) A taxa de crescimento tem um máximo para temperaturas de substratos entre 750 e 850° C.
- e) Relativa independência do hidrocarboneto introduzido na mistura, provavelmente porque o processo de ativação e as reações químicas no meio tendem a reproduzir as espécies mais favoráveis.
- f) Co-deposição de grafite acompanha o crescimento de diamante. Esta co-deposição, em graus variados, dependendo das concentrações de carbono, de hidrogênio e compostos halogenados, quase sempre limitando a qualidade do filme obtido.

Outro ponto importante a ser observado aqui é a introdução de  $\text{CF}_4$  e de  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  na mistura, sendo que estes compostos geralmente melhoram a qualidade do filme e permitem o crescimento em temperaturas mais baixas. Há trabalhos que mostram o crescimento em reator de filamento quente, para temperatura de substrato em torno de 300°C, (FIELD, 1992). Souza (1998) e seus colaboradores demonstraram que a adição de  $\text{O}_2$ , embora tenha influência direta na taxa de crescimento, produz um filme com melhor qualidade. Um ambiente com hidrogênio atômico em condições de supersaturação, e muitos radicais de hidrocarbonetos, caracterizam o ambiente de

crescimento de filmes de diamante. As perguntas mais fundamentais sobre este ambiente são: qual é a função do hidrogênio atômico e quais são as espécies cujos átomos de carbono são incorporados na rede cristalina do diamante?

O diamante, e não o grafite, é estável nestas condições e existem algumas hipóteses e modelos propostos de reações químicas com grande aceitação. O processo de crescimento não envolve apenas o elemento carbono, mas também o hidrogênio. Uma superfície de diamante saturada com ligações C-H, com hibridização  $sp^3$ , é mais estável que uma superfície com o carbono livre de hidrogênio. Uma vez que uma camada de diamante é coberta por uma outra camada de diamante, a camada que foi encoberta contém quatro ligações covalentes de carbono  $sp^3$  e é metaestável em relação à grafite. Na camada superficial é que o processo de estabilização do diamante é fundamental (SPEAR; DISMUHES 1994).

Ao hidrogênio atômico são atribuídas várias funções no processo, que são consideradas fundamentais para a estabilização da fase metaestável nas condições de crescimento. Estas funções, baseadas nos resultados dos experimentos, são as seguintes:

- a) Atividade química: Na fase gasosa, o hidrogênio atômico é responsável pelo aumento da atividade química, sendo que ele ataca os hidrocarbonetos estáveis produzindo vários tipos de radicais;
- b) Erosão preferencial da grafite: A taxa de erosão da grafite pelo hidrogênio atômico é de 20 a 30 vezes maior que a taxa de erosão do diamante;
- c) Criação de posições ativas de crescimento: recombinação de hidrogênio atômico da fase gasosa com átomos de hidrogênio ligados à superfície de diamante cria sítios ativos na superfície, onde é possível a inclusão de radicais ou de moléculas de hidrocarbonetos;
- d) Estabilização da superfície: A superfície de diamante terminada em hidrogênio é mais estável que a da grafite.

A criação de posições ativas de crescimento é considerada um limitante para o crescimento em baixas temperaturas, pois uma diminuição delas reduz a taxa de recombinação do hidrogênio na superfície (SPEAR; DISMUHES, 1994).

Do resultado conjunto destas linhas de trabalho, conclui-se que o CH<sub>4</sub>, o CH<sub>3</sub>, o C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e o C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> são as espécies que mais aparecem, por exemplo, em um reator de filamento quente, em quantidade suficiente para produzir as taxas de crescimento observadas. Como o CH<sub>4</sub> e o C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> têm baixa reatividade, o CH<sub>3</sub> e o C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> são identificados como os mais prováveis precursores do crescimento do diamante, existindo uma corrente mais forte de pesquisadores que defende o radical metila como principal precursor (DAVIS, 1992).

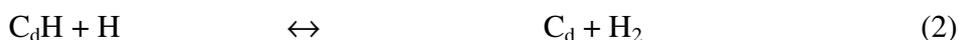
Os resultados da modelagem do ambiente de crescimento, em um reator assistido por filamento quente, fornecem uma idéia simplificada da química da fase gasosa neste ambiente. A maioria das reações bi-moleculares de abstração de hidrogênio é da forma



A produção de hidrogênio atômico pelo filamento quente promove a interconversão de H, CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> que atingem um estado de equilíbrio térmico. Portanto, as concentrações dos radicais provêm do equilíbrio parcial destas reações de abstração de hidrogênio.

Em geral existe concordância sobre como o processo deve ocorrer, sendo que o crescimento é iniciado pela criação de uma ligação sp<sup>3</sup> livre, na superfície, ou seja, uma posição ativa. Se C<sub>d</sub>H representa uma ligação da superfície terminada em hidrogênio, C<sub>d</sub> representa uma posição ativa, e C<sub>g</sub>H representa uma posição terminada em hibridização sp<sup>2</sup>. Frenklach e Wang (1991) propõem o seguinte modelo descritivo para as reações:

a) abstração de hidrogênio da superfície



b) recombinação de hidrogênio atômico da fase gasosa com as posições ativas



c) adição da espécie de crescimento (mecanismo de crescimento)



d) decomposição térmica das posições ativas



Para o  $CH_3$  e o H o tempo de vida médio é da ordem de algumas centenas de micro-segundos, enquanto que para o acetileno é da ordem de algumas dezenas de milissegundos. Para as velocidades de difusão, a distância média de difusão é da ordem de 1 cm para o H, alguns centímetros, para o  $C_2H_2$ , e da ordem de apenas 1 mm para o radical metila. Nestas condições, o acetileno e o hidrogênio atômico gerado no filamento são transportados por difusão até o substrato, enquanto que o radical metila é gerado próximo ao substrato, dentro de uma distância característica da ordem de 1 mm, através da reação



Ou seja, a concentração de radical metila depende da difusão de hidrogênio atômico e de metano até a região do substrato (FRENKLACK; WANG, 1991).

Os processos de abstração e de recombinação do hidrogênio na superfície do substrato, descritos, respectivamente pelas reações representadas pelas fórmulas 2 e 3, (itens a e b), promovem um processo catalítico de transformação de H em  $H_2$ . Este processo é responsável por um alto consumo de hidrogênio atômico e também participa na determinação das concentrações das espécies na região do substrato, em especial do H e do  $CH_3$  (BUTLER; WOODIN, 1993).

Além do processo de difusão, outro fator importante na determinação das concentrações das espécies na região do substrato é a interação com o próprio substrato. As concentrações dos vários hidrocarbonetos têm sido consideradas como determinadas pelos processos da fase gasosa. No entanto, foi identificado que a

concentração de hidrogênio atômico tem grande dependência nos processos de superfície (DAVIS, 1992).

### 2.1.5 A adição de nitrogênio

Devido à necessidade de obtenção de características específicas de adequação tecnológica, amostras de diamante sintético vêm sendo dopadas com diversos elementos. Dentre os elementos dopantes conhecidos, o nitrogênio é um dos que garante uma efetiva dopagem do diamante, proporcionando características e comportamentos que vem sendo amplamente estudadas por pesquisadores no mundo todo.

Os efeitos da adição de  $N_2$  à mistura precursora padrão, na fase vapor, têm sido amplamente estudados considerando-se a morfologia, a taxa de crescimento e a qualidade do filme, porém, em sua grande maioria, com alta concentração de  $N_2$ . Segundo MA et al. (2006), em torno de 75% houve uma significativa alteração na morfologia do filme, sendo detectado que a proporção das ligações  $sp^2/sp^3$  do carbono aumentaram e o tamanho dos grãos diminuiu com o aumento da concentração de  $N_2$ , reduzindo drasticamente a resistividade do filme.

Foi observado que o diamante CVD nitrogenado, com alta concentração de H, apresenta diferentes microestruturas em relação aos filmes obtidos sem a adição de  $N_2$ , e, ainda, que a emissão de elétrons para filmes nitrogenados apresentou-se melhor do que os filmes crescidos sem adição de  $N_2$  nas mesmas condições de crescimento. Desta forma, a dopagem do diamante com nitrogênio mostra-se bastante complexa, pois o mesmo se insere na rede cristalina do diamante se emparelhando com uma vacância, criando o assim chamado par vacância-nitrogênio (KARABUTOV et al., 2005).

O diamante CVD possui um enorme potencial de aplicações como material semicondutor, sendo uma tecnologia promissora com custo relativamente baixo e alta qualidade dos filmes (CHOIA et al., 2004). Possui propriedades excelentes como alta tensão de ruptura, pequena constante dielétrica, alta condutividade térmica, grande estabilidade química, largo *band-gap* e transparência para as faixas de luz visível e infravermelho, o que o torna um excelente candidato para aplicações na mecânica e

eletrônica (MA et al., 2006). Comparado com outros semicondutores como Si, SiC, GaAs, GaN, InP, etc, o diamante dopado possui a vantagem de poder ser utilizado em altas frequências, altas temperaturas e em austeras condições ambientais como, por exemplo, a presença de radioatividade ou produtos químicos agressivos, dadas as suas características peculiares (JANY et al., 2000).

## 2.2 AS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de caracterização são constantemente utilizadas e representam uma parte importante no aprendizado dos procedimentos experimentais, pois cada uma delas é utilizada para caracterização de diferentes princípios físicos, mostrando a necessidade de metodologia e de procedimentos que conduzam a melhores resultados.

As técnicas de caracterização adotadas para esta pesquisa, são convencionais, mas necessárias para análise de superfícies, interfaces e interior do material e, ainda, para quantificar a composição e características dos filmes e cristais de diamante obtidos.

### 2.2.1 A microscopia eletrônica de varredura

A principal função da técnica MEV é produzir imagens com altíssima amplificação, varrendo a superfície de uma amostra com um feixe de elétrons e medindo a direção do feixe de elétrons refletido. A forma e o tamanho dos acidentes topográficos na superfície de uma amostra sólida podem ser visualizados com uma resolução e riqueza de detalhes impossíveis de serem alcançados pela microscopia óptica.

É uma técnica muito utilizada na análise da morfologia superficial e em análise da seção de corte transversal da amostra, permitindo verificar a morfologia do substrato e interface gerando imagens com altíssima amplificação, as quais foram registradas em fotografias digitais retratando a morfologia superficial das amostras.

A Figura 4 ilustra o MEV utilizado para realização dos experimentos.



Figura 4 - Fotografia ilustrativa do MEV  
(Laboratório de Materiais do DEMAR/EEL-USP / Lorena)

Alguns números típicos mostram as vantagens da MEV, onde os elétrons utilizados são gerados convencionalmente por um filamento de tungstênio, sob um potencial de 20 a 40 kV. Estes elétrons são colimados e focados por “lentes” eletromagnéticas até que o diâmetro do feixe atinja 2nm de resolução horizontal, tendo a capacidade de fornecer imagens topográficas com amplitude vertical com foco até 300 vezes superior ao da microscopia óptica. Esta técnica possibilita ainda, uma ampliação nominal, nos equipamentos mais modernos, de até 500.000 vezes, o que permite evidenciar detalhes de micro cristais e de contornos de grãos de geometrias diferentes. Por isso, a microscopia eletrônica de varredura tornou-se uma ferramenta extremamente potente e eficaz na caracterização micro estrutural de materiais.

Para a execução desse trabalho foi utilizado o MEV do Laboratório de Materiais do DEMAR/EEL-USP no campus de Lorena (Figura 4), sendo um equipamento modelo LEO 1450VP Scanning Electron Microscope (SEM), equipado com (EDS) Energy Dispersive Spectroscopy.

### 2.2.2 A espectroscopia de dispersão de energia de raios X

O princípio básico desta técnica está fundamentado na própria microscopia eletrônica de varredura onde um elétron primário colide com um átomo da amostra, provocando a excitação. O átomo excitado decai para seu estado original emitindo um fóton de raios X característico. O sinal de raios X pode ser selecionado por energia usando-se um detector de dispersão de energia de raios X. Esta técnica analítica é denominada espectroscopia de dispersão de energia de raios X. Cada átomo emite raios X após interação com o feixe eletrônico. Cada elemento tem suas energias de fótons muito características, o que permite sua identificação. Além da emissão das linhas características, os espectros de raios X apresentam um ruído de fundo sempre presente, que limita a detecção de sinais fracos e conseqüentemente a possibilidade de determinação de baixas concentrações de elementos (SOUZA; MELLO; BUENO, 2004).

A análise pode ser semiquantitativa para elementos com número atômico maior que 10, com limite de detecção a partir de 1000 ppm, e apenas qualitativa, para números atômicos entre 5 e 10. A análise semiquantitativa é baseada no fato de que a intensidade da radiação emitida é proporcional à fração em peso dos respectivos elementos. Para o cálculo das frações utilizam-se padrões com composição química próxima à da amostra. A resolução da micro análise é da ordem de 1  $\mu\text{m}$ . A sensibilidade é baixa para elementos leves e a análise quantitativa é limitada a superfícies planas e polidas. As superfícies que não são planas, como região de fratura, partículas isoladas de filmes e substratos, levam a erros significativos.

Na técnica de EDX usa-se detector de Si refrigerado para medição da energia do fóton emitido. Este detector é de baixa resolução, geralmente da ordem de 150 eV. A diferença de potencial elétrico para aceleração dos elétrons é de 20 a 25kV, para que os elementos pesados possam ser excitados. Para baixos números atômicos utiliza-se uma tensão mais baixa, da ordem de 10kV, com a finalidade de diminuir a energia do feixe e conseqüentemente a sua penetração. Com isso diminui-se o caminho a ser percorrido pelos fótons de baixa energia dos elementos leves até a superfície e aumenta-se a probabilidade de sua detecção.

Nesta técnica de análise, um ponto fraco tecnicamente é justamente a detecção, que utiliza janela de berílio, bastante fina, mas que mesmo assim absorve grande parte da energia dos raios X, principalmente radiação com energia inferior a 0,7 keV. Para que elementos mais leves pudessem ser detectados, foram desenvolvidas janelas ultrafinas, à base de materiais plásticos, que permitem a passagem de radiação correspondente ao carbono. E mais recentemente, janelas de diamante têm sido usadas, com menor absorção, principalmente na região dos espectros de raios X de menor energia e pode representar um avanço, em termos de se obter melhores resultados para elementos leves (SOUZA, 1998).

### 2.2.3 A difração de raios X

A DRX é uma técnica não destrutiva, não requerendo preparação específica da amostra, não sendo necessário remover o filme do substrato para ser analisado. Analisa qualitativa e quantitativamente informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades dos materiais constituintes da amostra sob análise, permitindo a qualificação e quantificação desses materiais.



Figura 5 - Fotografia ilustrativa do Difratorômetro de raios-x (Laboratório de Materiais do DEMAR/EEL-USP / Lorena)

Para a execução desse trabalho foi utilizado o difratômetro de raios-X do Laboratório de Materiais do DEMAR/EEL-USP no campus de Lorena (Figura 5), sendo um equipamento modelo Lab XDR-6000 X-Ray Diffractometer da SHIMADZU.

Um difratograma de raios X, em registro gráfico, de um material policristalino, fornece o ângulo  $\theta$  onde ocorrem os picos de difração e a intensidade desses picos, característico de cada material.

A Figura 6 apresenta o difratograma para um filme de diamante CVD crescido com 1,5% em volume de metano e 98,5% em volume de hidrogênio à temperatura de 800°C e 8 horas de crescimento.

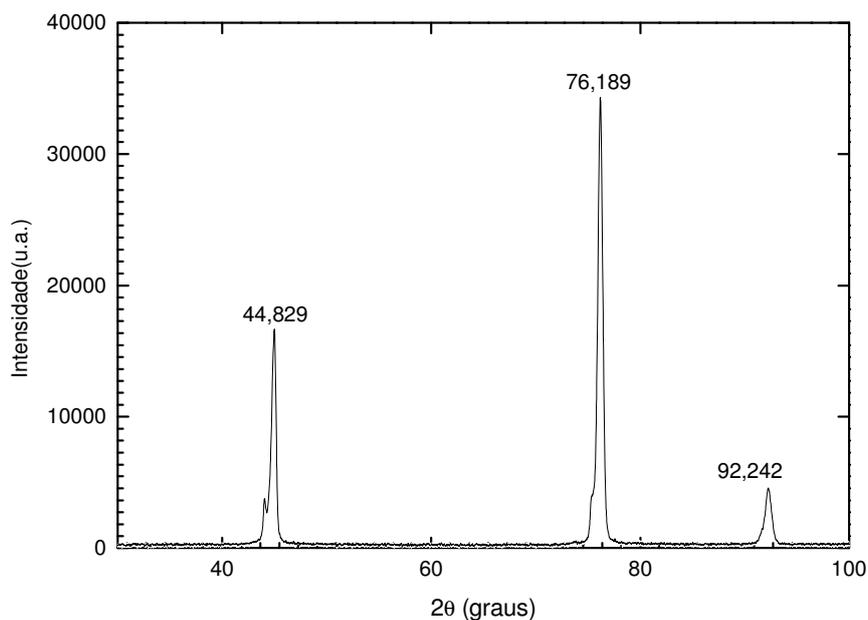


Figura 6 - Difratograma típico de um filme de diamante CVD (SOUZA; MELLO; BUENO, 2004).

No estudo apresentado por Souza e colaboradores (2004), é mostrado que o pico típico correspondente a  $2\theta = 44,829^\circ$  refere-se ao plano (111), o pico correspondente a  $2\theta = 76,189^\circ$  refere-se ao plano (220) e o pico em  $2\theta = 92,242^\circ$  é relativo ao plano (311) (SOUZA; MELLO; BUENO, 2004).

### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O procedimento experimental para deposição do filme de diamante CVD, com adição de  $N_2$  à mistura gasosa precursora, representa uma parte expressiva deste

trabalho, sendo um segmento dos estudos com grande contribuição para o sucesso dos resultados.

Dada à sua importância, é destacado um capítulo com um resumo do que foi considerado representativo, em termos de prática laboratorial. Inicialmente são apresentados os métodos adotados de preparação do substrato para o crescimento do filme e em seguida são apresentadas as várias etapas desenvolvidas para a deposição dos filmes de diamante CVD, com ênfase para a mistura precursora utilizada nesta pesquisa.

A execução experimental deste projeto foi realizada em sua íntegra na UNESP, *Campus* de Guaratinguetá, no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Dispositivos com Diamante CVD e Novos Materiais ([www.feg.unesp.br/~diamantecvd](http://www.feg.unesp.br/~diamantecvd)), onde se pôde contar com sistemas computacionais, Internet, suporte dos demais laboratórios do *campus* da universidade e o apoio bibliográfico correspondente. Também houve parceria com os laboratórios e professores do DEMAR/EEL - USP, *Campus* de Lorena, o qual contribuiu com a caracterização das amostras.

### 3.1 O PREPARO DAS AMOSTRAS

Optou-se por adotar o Si como substrato, por ser um material que devido às suas características propicia, com maior facilidade, o crescimento de filmes de diamante.

O tratamento adequado da superfície do substrato é de grande importância na nucleação e demais características do filme de diamante CVD depositado sobre este substrato, pois, acima de tudo, deseja-se deixar a superfície com características otimizadas para possibilitar uma nucleação com crescimento satisfatório e ainda possibilitar uma melhor análise dos resultados.

Para os trabalhos de pesquisa que resultaram nesta dissertação, as amostras de Si adotadas foram extraídas de uma mesma matriz ou “wafer” de Si do Tipo-N, com orientação (100), espessura de 475-57  $\mu\text{m}$ , 3,5” de diâmetro, com resistividade  $< 1\Omega/\text{cm}$ , ilustrada pela Figura 7.



Figura 7 - Fotografia da matriz do “Wafer” de Si

A preparação inicial da superfície do substrato é uma parte importante do processo, sendo evidenciada neste capítulo.

O primeiro passo foi o corte da matriz, de onde foram obtidas amostras em dimensões máximas de  $20 \times 20 \text{ mm}^2$ , devido às limitações do reator utilizado. Em seguida foram executados o polimento e limpeza da superfície da amostra de Si, o que foi realizado por uma seqüência de procedimentos, tais como: lavagem com água desmineralizada, polimento abrasivo, banhos de ultra-som e lavagem com acetona.

As superfícies expostas a uma atmosfera não apropriada, geralmente, são contaminadas. Qualquer material não desejado proveniente da limpeza pode ser considerado uma contaminação. As reações químicas, os fenômenos de descarga e absorção, os procedimentos de lavagem e secagem, os tratamentos térmicos, assim como os processos de difusão e segregação podem oferecer variações nas composições da contaminação da superfície (MENDES et al., 1996).

A superfície do substrato deve estar bem limpa, livre de impurezas, para receber o filme de diamante CVD. Caso contrário, os parâmetros resultantes poderão ser prejudicados pela presença de contaminantes, quase sempre, indesejáveis.

### 3.1.1 O polimento da superfície do substrato

O polimento é usado em seqüências de limpeza para produzir, facilmente, superfícies com nível de contaminação residual muito baixo para a deposição de filmes de diamante.

Para se obter uma limpeza mais eficiente da superfície, foram adotados os procedimentos de preparação de substratos descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Procedimento de preparo do substrato de Si

| <b>Preparação inicial da superfície do substrato</b> | <b>Preparação final</b>         | <b>Secagem</b> | <b>Resultado</b>           |
|--|---------------------------------|----------------|----------------------------|
| Lixas 400, 600, 1200 +<br>H <sub>2</sub> O           | Banho em ultra-som +<br>acetona | Natural        | Superfície com<br>ranhuras |

Este processo resultou em um substrato de Si apresentando ranhuras em sua superfície o que será benéfico para início da nucleação e formação dos cristais de diamante CVD.

### 3.1.2 A limpeza da superfície da amostra

A utilização de solventes é um procedimento comum quando se efetua a limpeza de superfícies de vidro, silício, quartzo e metais, principalmente após o processo de polimento. Nesse processo, vários tipos de solventes podem ser utilizados, sendo que a distinção deve ser feita entre a água desmineralizada ou sistemas aquosos, tais como água com detergentes diluídos em ácidos ou bases e solventes não-aquosos, tais como álcool, acetona, derivados do petróleo e hidrocarbonetos clorados ou fluorados.

Os tipos de solventes usados dependem da natureza dos contaminantes, sendo que existem muitos trabalhos na literatura especializada sobre a limpeza de superfícies por solventes, embora sejam inadequados em muitos casos, particularmente, quando os próprios solventes tornam-se os contaminantes (MENDES et al., 1996).

A limpeza com ultra-som é um método eficiente na remoção de contaminantes que aderem, fortemente, à superfície, sendo utilizada para remover os resíduos do

agente de polimento e impurezas aderidas à superfície durante o processo de crescimento do filme. Esta técnica, utilizando ultra-som, produz uma ação de limpeza física intensa sendo, portanto, uma técnica muito eficaz para retirar partículas vinculadas à superfície. Seu princípio baseia-se no efeito de cavitação, onde “bolhas” localizadas se formam na superfície, em regiões de “vazios”, que durante o processo de implosão geram ondas de choque, altamente energéticas, onde a temperatura local é elevada, chegando a cerca de 5000° C.

Foi utilizado o ultra-som do Laboratório de Diamante CVD e Novos Materiais – UNESP / Guaratinguetá, sendo um equipamento modelo Ultrasonic Cleaner 740D, programável com capacidade de 2 litros, ilustrado pela Figura 8.



Figura 8 - Fotografia ilustrativa do Ultra-som  
(Laboratório de Diamante CVD e Novos Materiais - UNESP/Guaratinguetá)

### 3.2 O REATOR DE FILAMENTO QUENTE

O processo para operação do reator de filamento quente consiste, basicamente, em se realizar vácuo no interior da câmara do reator e introduzir os gases precursores  $H_2/CH_4$ , com adição de  $N_2$  (BUTLER; WOODIN, 1993).

O diagrama esquemático ilustrativo de um reator assistido a filamento quente está representado pela Figura 9.

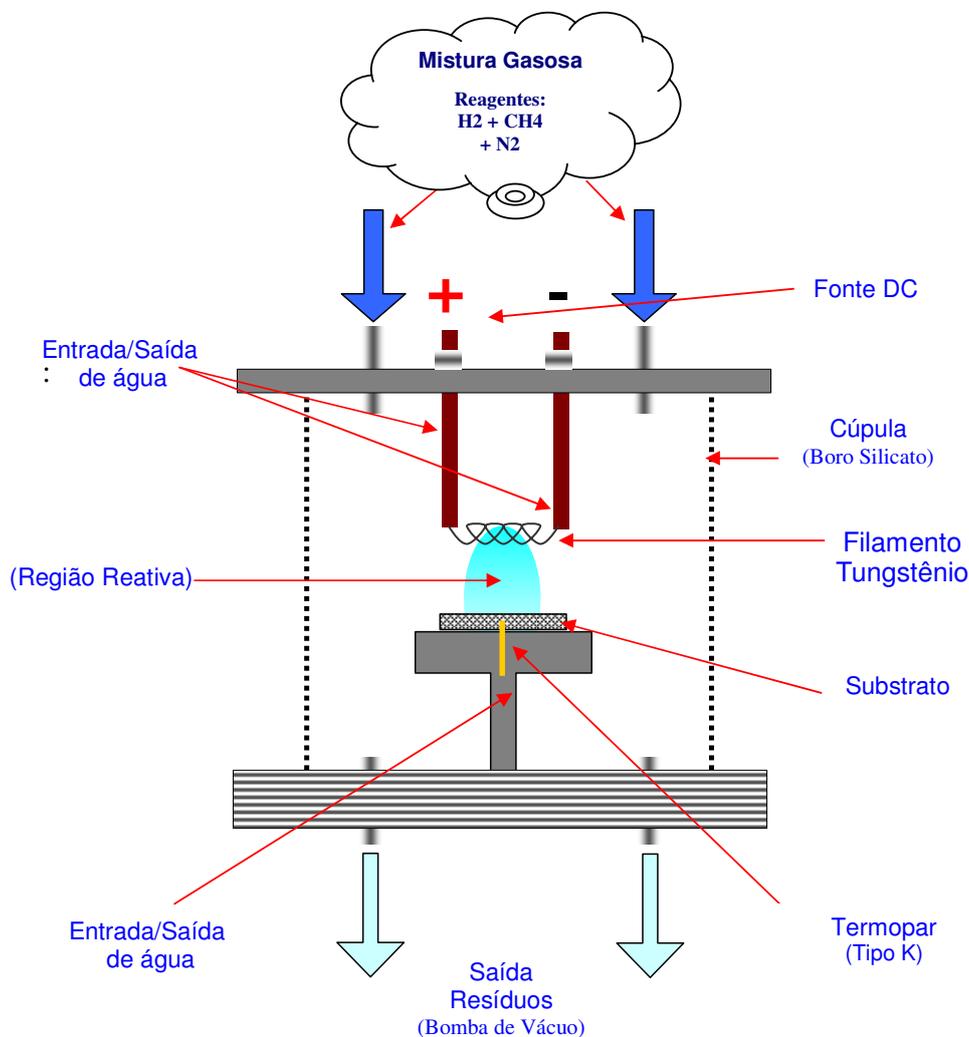


Figura 9 - Desenho esquemático do reator de filamento quente (Bueno; Souza, 2004).

A energia adicionada aos gases no interior do reator, para que haja o processo de formação de diamante, é puramente térmica. Os filamentos utilizados são de tungstênio, sendo aquecimentos por efeito Joule atingindo a incandescência e permanecendo a uma temperatura em torno de  $2.200^{\circ}C$ , fornecendo a energia necessária para dissociar as moléculas da mistura gasosa (MAY et al., 2006).

Os filamentos são posicionados, tipicamente, em distâncias inferiores a 1 cm da superfície do substrato, sendo, para este caso, adotada a distância de 8 mm, e utilizados

filamentos com comprimento de 21 mm cada um, em paralelo, distantes 6 mm um do outro. Para evitar aquecimento elevado dos eletrodos de cobre que suportam os filamentos, assim como dos suportes do substrato, estes foram refrigerados com água.

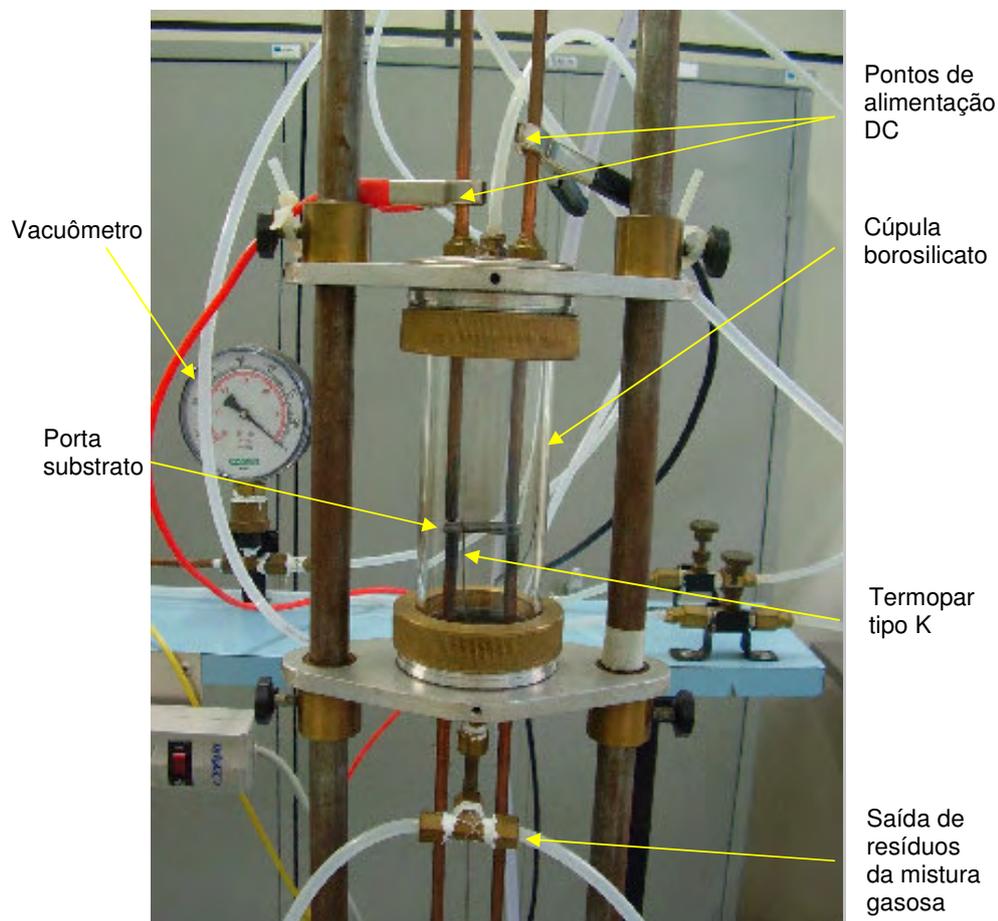


Figura 10 - Fotografia ilustrativa do reator de filamento quente (Laboratório de Diamante CVD e Novos Materiais - UNESP/Guaratinguetá)

O reator assistido a filamento quente, ilustrado pela Figura 10, constitui-se, basicamente, de um cilindro de boro silicato, formando uma câmara com diâmetro de 53,2 mm, altura de 160 mm e paredes de 3,4 mm de espessura.

A pressão interna do reator é mantida constante, através de uma bomba de vácuo mecânica e uma válvula do tipo agulha, sendo monitorada por um medidor analógico de pressão absoluta ou vacuômetro.

Para o controle da vazão dos gases, no interior do reator, foram utilizados rotômetros.

A temperatura do substrato é medida com auxílio de um termopar do tipo K, o qual foi adequadamente calibrado e fixado ao porta-substrato, permanecendo junto da amostra, garantindo, desta forma, um excelente contato térmico entre o substrato e a ponta do termopar.

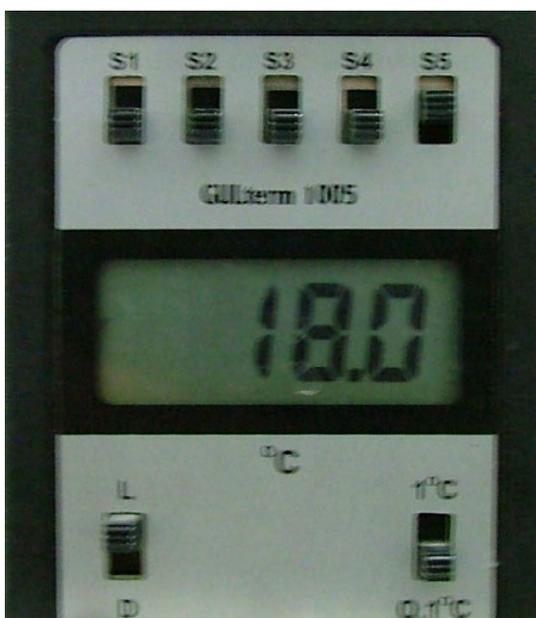


Figura 11 - Fotografia ilustrativa do mostrador de temperatura  
(Laboratório de Diamante CVD e Novos Materiais – UNESP / Guaratinguetá)

O monitoramento da temperatura, durante todo o processo de deposição do experimento, foi feito através de mostrador digital (Figura 11), proporcionando sempre uma temperatura controlada de deposição.

### 3.3 A DEPOSIÇÃO DO DIAMANTE CVD

A técnica adotada, para deposição de diamante CVD, foi a assistida a filamento quente, a qual permite maior controle dos parâmetros e maiores facilidades na modelagem teórica.

### 3.3.1 A adição de N<sub>2</sub> à mistura precursora

O nitrogênio é uma impureza atômica muito comum e encontrada naturalmente no diamante, sendo suas propriedades físicas influenciadas significativamente pela forma e concentração do nitrogênio. As impurezas de nitrogênio e boro têm sido estudadas por mais de 80 anos, sendo os diamantes classificados, basicamente, em quatro tipos: Ia, Ib, IIa e IIb baseado na forma e concentração do nitrogênio e boro.

Os cristais de nitrogênio encontrados nos diamantes tipo Ia e Ib apresentam-se, respectivamente, em formas agregadas e isoladas. O tipo IIa é o mais puro, apresentando concentrações ínfimas de impurezas, enquanto o tipo IIb contém o elemento boro, sendo que as concentrações de nitrogênio podem variar de 1 ppm até 3000 ppm. Esta variação de concentração pode ser facilmente observada entre os diamantes naturais (Ia) e os sintéticos (Ib) sendo que os diamantes naturais contêm mais de 1000 ppm de nitrogênio, enquanto os diamantes sintéticos contêm apenas poucas centenas de ppm de nitrogênio. As técnicas mais avançadas de produção de diamante têm conseguido resultados na ordem de 800ppm de nitrogênio, porém ainda muito abaixo das concentrações observadas no diamante natural (KANDA; AKAISHI; YAMAOKA, 1999).

Desta forma, para realização desta pesquisa, optou-se, por razões comerciais e de compatibilidade química, pela adição de baixíssima concentração de nitrogênio à mistura gasosa precursora adotada, na tentativa de se obter um material resultante com propriedades viáveis para aplicações industriais, adotando-se os seguintes percentuais de concentração dos gases da mistura precursora:

Tabela 2 - Composição da mistura gasosa

|                   |   |                       |       |                |
|-------------------|---|-----------------------|-------|----------------|
| <b>Metano</b>     | - | <b>CH<sub>4</sub></b> | ----- | <b>1,50 %</b>  |
| <b>Nitrogênio</b> | - | <b>N<sub>2</sub></b>  | ----- | <b>0,75 %</b>  |
| <b>Hidrogênio</b> | - | <b>H<sub>2</sub></b>  | ----- | <b>97,75 %</b> |

A maior parte dos artigos analisados apresentava resultados obtidos com altas concentrações de N<sub>2</sub> e um trabalho representativo, devido à variação das concentrações, foi apresentado por MA et al., (2006) o qual, em seus experimentos,

trabalhou com concentrações de  $N_2$  que variaram de 0% a 75% em volume, utilizando um reator de plasma, portanto, varrendo a faixa de baixa concentração até uma altíssima concentração de  $N_2$ .

A mistura  $CH_4/H_2/N_2$  foi fornecida pelo fabricante com 0,75% em volume de  $N_2$ , sendo esse o menor valor possível para certificação de garantia de qualidade da mistura gasosa. A mistura gasosa foi fornecida em cilindro de  $2,7\text{ m}^3$ , o que proporcionou melhor homogeneização da composição gasosa, se comparada ao processo de mistura em tempo real, acreditando-se que, com isto, os resultados das reações no interior do reator viessem a produzir efeitos benéficos para o produto final, ou seja, para o filme de diamante.

Os materiais, procedimentos e condições adotadas para execução dos experimentos foram as seguintes:

- a) substrato: amostras de Si tipo N, espessura de 475-575  $\mu\text{m}$ , com dimensões máximas de  $20 \times 20 \times 0,5\text{ mm}^3$ ;
- b) preparação da superfície do substrato: tratamento abrasivo e ultra-som;
- c) gases precursores:  $CH_4$  (1,5% em volume) +  $N_2$  (0,75% em volume) +  $H_2$  (97,75% em volume);
- d) pressão total dentro do reator: 5320 - 6650Pa (40 – 50 Torr);
- e) vazão total de gases: 40 a 200 sccm;
- f) filamentos: dois fios de tungstênio de diâmetro 0,15 mm, 21 mm de comprimento cada, dispostos em paralelo, distanciamento de 6mm entre eles;
- g) fonte de energia: fonte DC com tensão de 13VDC e corrente de 13 ADC;
- h) temperatura do filamento: maior que  $2200^\circ\text{C}$ ;
- i) densidade de corrente:  $J=368\text{ A/mm}^2$
- j) distância entre o filamento e o substrato: em torno de 6 mm;
- k) temperatura do substrato: 750 a  $850^\circ\text{C}$ ;
- l) tempo de deposição: até 10 horas;
- m) taxa de crescimento:  $\sim 1\ \mu\text{m/h}$ .

Os filamentos do reator foram alimentados, através de eletrodos, por fontes de corrente contínua com ajuste entre 0-30 V e 0-30 A, ilustradas pela Figura 12.

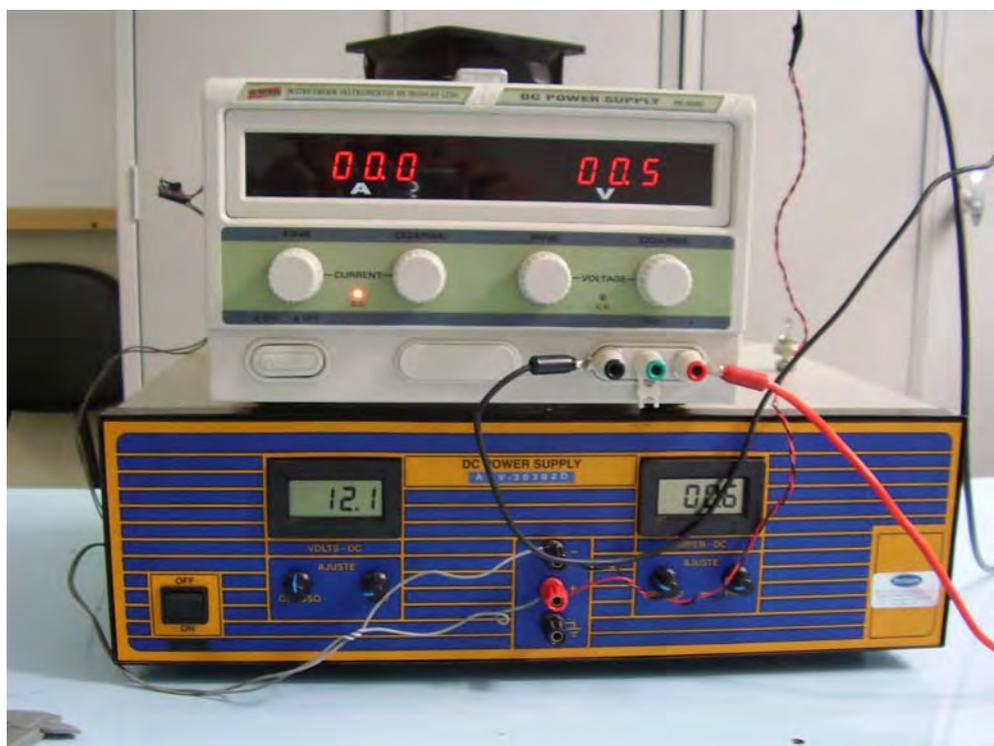


Figura 12 - Fotografia ilustrativa das fontes de alimentação DC do reator (Laboratório de Diamante CVD e Novos Materiais - UNESP/Guaratinguetá)

De experimentos anteriores, conforme apresentado no capítulo 1, observou-se que as condições mais apropriadas para se obter um filme de melhor qualidade, sobre um substrato de Si, foram encontradas na temperatura do substrato em torno de 800°C, com vazão da mistura gasosa de 100 sccm e pressão de 40 a 50 Torr.

Outro detalhe importante, tanto do ponto de vista de segurança do pesquisador, como ambiental, seria a não toxicidade dos gases utilizados na mistura precursora, uma vez que o excedente é devolvido à atmosfera e devido à proporção dos elementos constituintes da mistura gasosa, esta mistura não representa uma fonte poluidora.

### 3.3.2 A variação do fluxo da mistura gasosa precursora

Para realização dos experimentos foi adotada a variação da vazão dos gases precursores em patamares de 40 a 200 sccm, mantendo-se as demais variáveis constantes.



Figura 13 - Fotografia ilustrativa do rotâmetro  
(Laboratório de Diamante CVD e Novos Materiais - UNESP/Guaratinguetá)

O rotâmetro analógico (Figura 13) utilizado, apresenta graduação de 40 sccm, permitindo um ajuste inicial e controle da vazão da mistura gasosa a ser utilizada

### 3.3.3 A variação da pressão interna do reator

A pressão interna do reator deve ser mantida constante, neste caso mecanicamente, através de uma bomba de vácuo, durante todo processo de deposição, sendo este o primeiro dos fatores ajustados no reator de filamento quente, para realização dos experimentos. O ajuste e verificação da pressão interna do reator são

feitos através de um medidor de vácuo ou vacuômetro conforme ilustrado pela Figura 14.



Figura 14 - Fotografia ilustrativa do vacuômetro  
(Laboratório de Diamante CVD e Novos Materiais - UNESP/Guaratinguetá)

Inicialmente optou-se por experimentos com pressão interna do reator em 40 Torr e, posteriormente, incrementou-se esta pressão até que se conseguisse o ponto ideal para a produção de cristais e filmes de diamante CVD.

## 4 RESULTADOS

Após a descrição dos procedimentos experimentais apresentada no capítulo 3, serão apresentados, neste capítulo, os resultados das análises de caracterização das amostras obtidas com a adição de baixa concentração de N<sub>2</sub> à mistura gasosa precursora.

### 4.1 O PREPARO DAS AMOSTRAS

A utilização de uma técnica apropriada de preparo de superfície é uma fase importante, permitindo o entendimento do comportamento experimental em seu estágio inicial, ou seja, o de nucleação e crescimento dos cristais de diamante. Esta etapa sugere uma relação entre a composição de superfície (materiais contaminantes), o mecanismo de nucleação do diamante e as possíveis ligações químicas dos elementos da superfície com os átomos de carbono.

O silício foi utilizado como substrato para deposição de filmes de diamante CVD, pois suas características, se comparadas a outros materiais normalmente estudados para crescimento de diamante, o fazem especial, por melhor favorecer o crescimento de filmes de diamante.

Inicialmente, será mostrada a seqüência de caracterização das amostras, que envolve desde a preparação da superfície do substrato, antes da deposição, até o término do experimento, após o período de deposição de diamante CVD e submissão das amostras às análises.

#### 4.1.1 O substrato de Si

Utilizou-se uma única matriz de Si tipo N para a produção das amostras utilizadas nos experimentos. Depois de cortada, a amostra foi lavada com água e submetida ao tratamento abrasivo através de lixamento, conforme descrito no capítulo 3, item 3.1.1.

O Si é um material que pode adquirir superfície de aspecto espelhado, através do processo de polimento abrasivo comum, porém para este experimento, visando favorecer uma rápida e melhor nucleação dos cristais de diamante, foi intencionalmente deixado que a superfície da amostra apresentasse micro-ranhas, resultado do processo de polimento, o que pode ser observado na Figura 15.

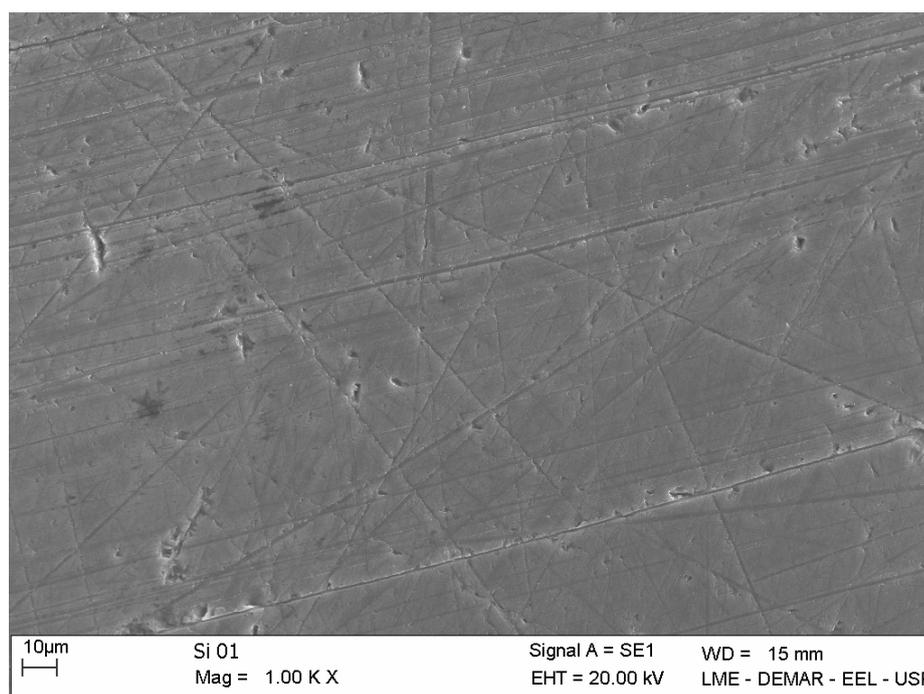


Figura 15 - Fotomicrografia da amostra de substrato de Si após tratamento abrasivo da superfície. (ampliação de 1.000X)

A Figura 15 é uma fotomicrografia obtida através de microscopia eletrônica de varredura, com ampliação de 1000X, proporcionando a nítida visão das ranhuras ocasionadas pelo processo abrasivo de lixamento da amostra de Si, após o tratamento abrasivo e respectivo banho de ultra-som com a amostra imersa em acetona.

Neste trabalho, para aumentar a eficiência dos resultados e remoção de impurezas, utilizou-se o banho de ultra-som, antes e após a deposição dos cristais de diamante CVD, por um período de cinco minutos com a amostra completamente imersa em acetona, que é um solvente desengraxante, obtendo-se amostras com grau de limpeza adequado para serem submetidas aos procedimentos de caracterização.

Foi observado que, para as amostras com maior número de ranhuras na superfície, houve melhor nucleação e, conseqüentemente, um melhor crescimento dos cristais e filmes.

#### 4.1.2 A análise EDX do substrato de Si

A análise EDX confirmou a composição da amostra do substrato, antes da deposição do filme, sendo o Si o único elemento presente, cujo pico característico é mostrado na Figura 16.

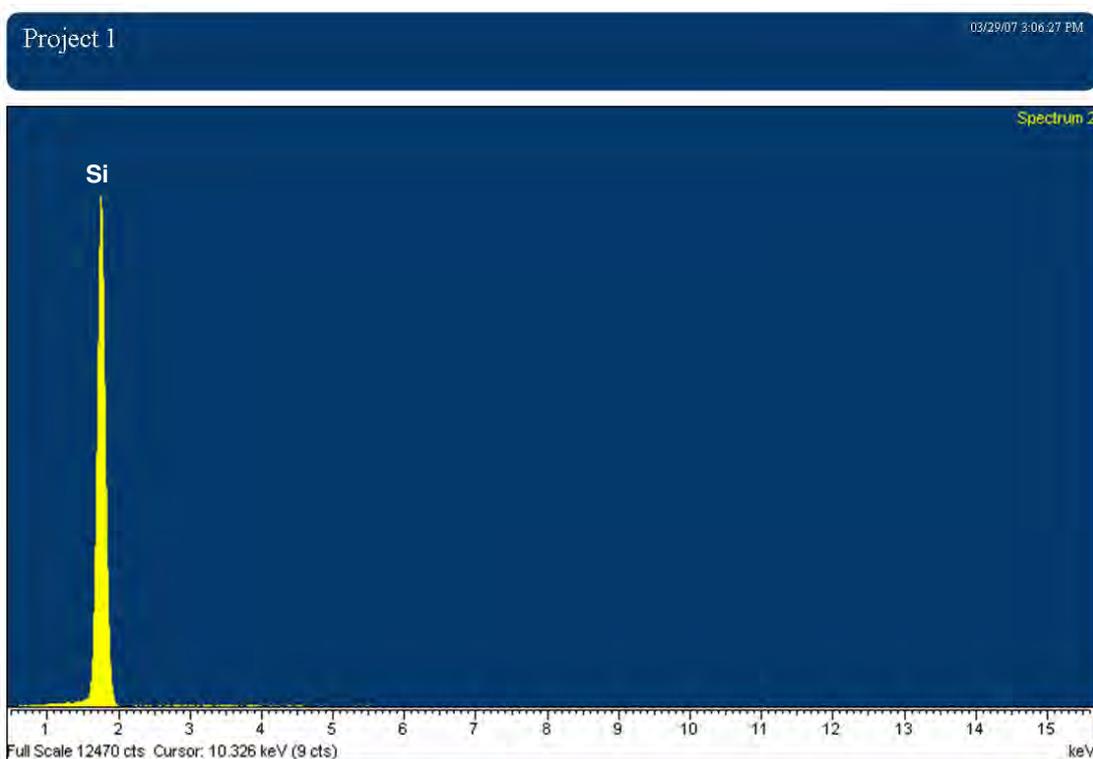


Figura 16 - EDX do substrato de Si

#### 4.1.3 A Análise de difração de raios X do substrato de Si

A difração de raios x (DRX) é uma técnica consagrada na identificação de estruturas cristalinas presentes nos mais diversos tipos de materiais. Dependendo do nível de complexidade do composto, essa identificação pode ser feita de forma

bastante simples, através da comparação dos difratogramas obtidos com dados já tabelados.

A amostra do substrato de Si foi analisada, na região de superfície, através da técnica de difração de raios-x, antes de ser submetida às condições de deposição, apresentando 100% de Si, sendo o resultado da análise mostrado na Figura 17.

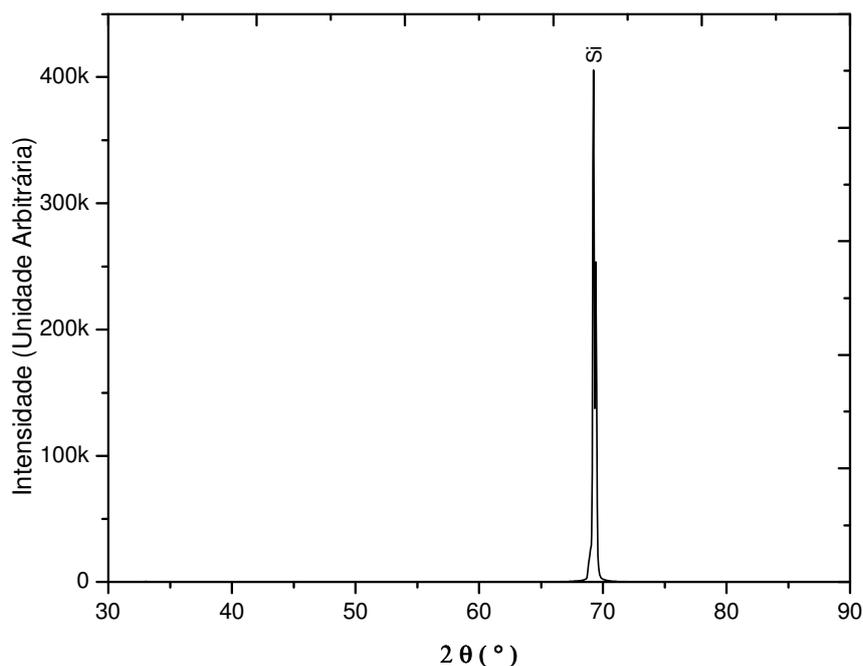


Figura 17 - Difratograma do Substrato de Si

A análise de DRX, para este substrato, mostra sua composição, apresentando no espectro o pico principal do Si com  $2\theta = 69,25^\circ$ , tratando-se de uma amostra constituída puramente de Si.

#### 4.2 O CRESCIMENTO DE FILMES DE DIAMANTE CVD, COM ADIÇÃO DE $N_2$ À MISTURA PRECURSORA, A $800^\circ C$

O sistema foi otimizado, inicialmente, para as condições de crescimento com variação da pressão interna do reator entre 40 e 50 Torr. Foram obtidas amostras de diamante CVD, depositados sobre lâminas de silício tipo N, sendo utilizada mistura gasosa com fluxo de 40 a 200 sccm. As amostras foram crescidas sob uma

temperatura de substrato em torno de 800 °C, temperatura esta verificada na superfície da amostra voltada para o filamento e medida utilizando-se um termopar tipo K.

#### 4.2.1 A variação da vazão da mistura gasosa

O procedimento adotado priorizou a deposição de diamante para temperaturas em torno de 800 °C. As demais condições de deposição foram mantidas, sendo 40 Torr para a pressão interna do reator, 2200 °C para a temperatura dos filamentos, 1,5% em volume de metano, 97,75% e volume de hidrogênio e 0,75% em volume de nitrogênio, com variação da vazão da mistura gasosa entre 40 a 200 sccm, cujos resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultado dos experimentos com variação da vazão da mistura gasosa

| Pressão (Torr) | Vazão (sccm) | Temp ( ° ) | Resultado                          |
|----------------|--------------|------------|------------------------------------|
| 40             | 40           | 800        | Não houve nucleação                |
| 40             | 60           | 800        | Não houve nucleação                |
| 40             | 80           | 800        | Nucleação com formação de Cristais |
| 40             | 100          | 800        | Nucleação com formação de Cristais |
| 40             | 120          | 800        | Nucleação com formação de Cristais |
| 40             | 140          | 800        | Não houve nucleação                |
| 40             | 160          | 800        | Não houve nucleação                |
| 40             | 200          | 800        | Não houve nucleação                |

Com a vazão em 40 e 60 sccm, com um tempo de deposição médio de 8 horas, não houve deposição, portanto sem formação de cristais de diamante. Com a vazão em 140, 160 e 200 sccm e tempo médio de deposição de 8 horas, suspeita-se ter havido deposição, com formação de cristais de diamante, porém, aparentemente, esses cristais se desprenderam do substrato.

Para fixação da vazão da mistura precursora em 80, 100 e 120 sccm, com um tempo de deposição entre 8 e 10 horas, ocorreu formação de cristais de diamantes, os quais apresentaram coalescência com tendência à formação de filme.

#### 4.2.2 A variação da pressão interna do reator

O processo consistiu, primeiramente, em se fixar a pressão em 40 Torr e realizar a variação da vazão dos gases precursores, conforme descrito no item 4.2.1, no intuito de se obter o ponto ideal para deposição de diamante CVD. Uma vez explorada a faixa de vazão dos gases precursores (40 – 200 sccm) e, tendo encontrado como ponto ideal em 100 sccm, para deposição de diamante CVD em 40 Torr, a 800 °C. Baseado nos melhores resultados dos experimentos anteriores, foram replicadas as condições que proporcionaram esses resultados, anteriormente, para a pressão interna do reator em 40 Torr e foi feito o incremento da pressão para 50 Torr, mantendo-se as demais condições e procedimentos, conforme descrito no item 3.3.1, sendo obtidas diversas amostras nestas condições, cujos resultados preliminares são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultado dos experimentos com variação da pressão interna do reator

| <b>Pressão (Torr)</b> | <b>Temp ( ° )</b> | <b>Vazão (sccm)</b> | <b>Resultado</b>                     |
|-----------------------|-------------------|---------------------|--------------------------------------|
| 40                    | 800               | 100                 | Nucleação com formação de Cristais   |
| 50                    | 800               | 100                 | Nucleação com formação de filme fino |

#### 4.3 A CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização das amostras foi feita utilizando-se as técnicas MEV, DRX e EDX, as quais são técnicas não destrutivas e proporcionaram, respectivamente, informações sobre a morfologia e composição das amostras. Estas técnicas de caracterização foram bem entendidas, a fim de que se fizesse a escolha adequada, para os estudos específicos aplicados a esta dissertação.

Foram submetidas à caracterização apenas as amostras com os melhores resultados, respectivamente, em 40 e 50 Torr, depositadas sob uma mistura gasosa contendo 1,5% em volume de metano, 0,75% em volume de nitrogênio e 97,75% em volume de hidrogênio, com vazão de 100 sccm, em reator de filamento quente, à temperatura de 800 °C, entre 8 e 10 horas de crescimento.

### 4.3.1 A microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para se observar a morfologia das amostras, proporcionando imagens com altíssima amplificação, as quais foram registradas em fotografias digitais.

#### 4.3.1.1 MEV da amostra depositada em 40 Torr

Nestas condições foi possível observar com o MEV a formação apenas de cristais depositados aleatoriamente sobre a superfície da amostra. A fotomicrografia ilustrada pela Figura 18, com ampliação de 500 vezes, revela uma morfologia cristalina, com cristais espalhados, aleatoriamente, sobre a superfície do substrato, apresentando morfologia dos cristais com tamanho e formato dos grãos bastante semelhante. Nota-se ainda, que alguns cristais estão se unindo, indicando uma tendência a coalescência, sendo este um estágio intermediário para a formação de filmes finos.

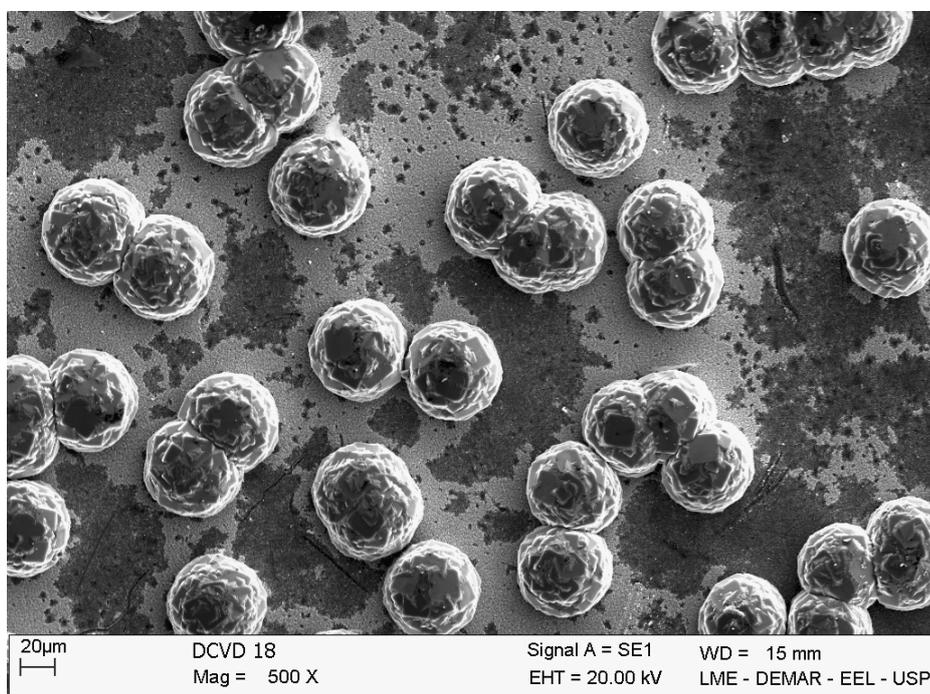


Figura 18 - Fotomicrografia apresentando a morfologia dos cristais crescidos em atmosfera com presença de 0,75% em volume de N<sub>2</sub>, em 40 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, tempo de deposição de 8 horas, sobre substrato de Si, em reator de filamento quente.

A Figura 19 apresenta a fotomicrografia da mesma amostra da Figura 18, porém com ampliação de 5.000 vezes, evidenciando ainda mais a morfologia dos cristais obtidos, sendo possível observar várias tendências na formação da rede cristalina, com predominância das formações planares (100).

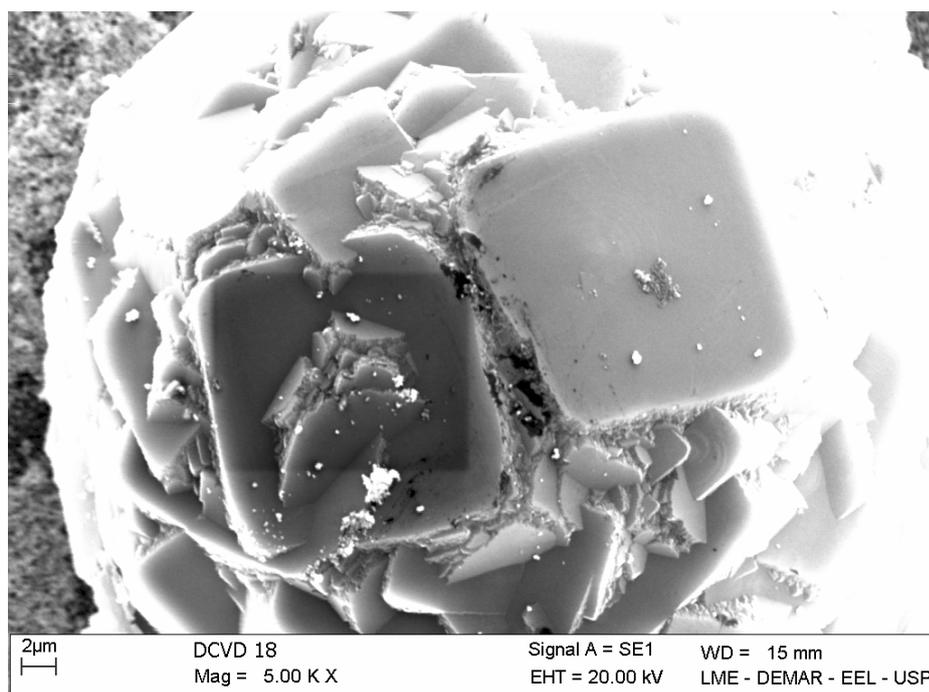


Figura 19 - Fotomicrografia apresentando a morfologia dos cristais crescidos em atmosfera com presença de 0,75% em volume de N<sub>2</sub>, em 40 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, tempo de deposição de 8 horas, sobre substrato de Si, em reator de filamento quente.

#### 4.3.1.2 MEV da amostra depositada em 50 Torr

Nestas condições de deposição foi possível observar através do MEV, a formação de filmes finos. A fotomicrografia ilustrada pela Figura 20, com ampliação de 500 vezes, revela a existência de um filme policristalino, com cobertura de toda a área da superfície do substrato, apresentando uma morfologia com tamanho e formato variado dos cristais que formam o filme.

O filme resultante apresentou uma “limpeza” de sua superfície o que pode ser atribuído ao  $N_2$  sendo este responsável por reagir com possíveis formações gráficas existentes na superfície do filme resultante.

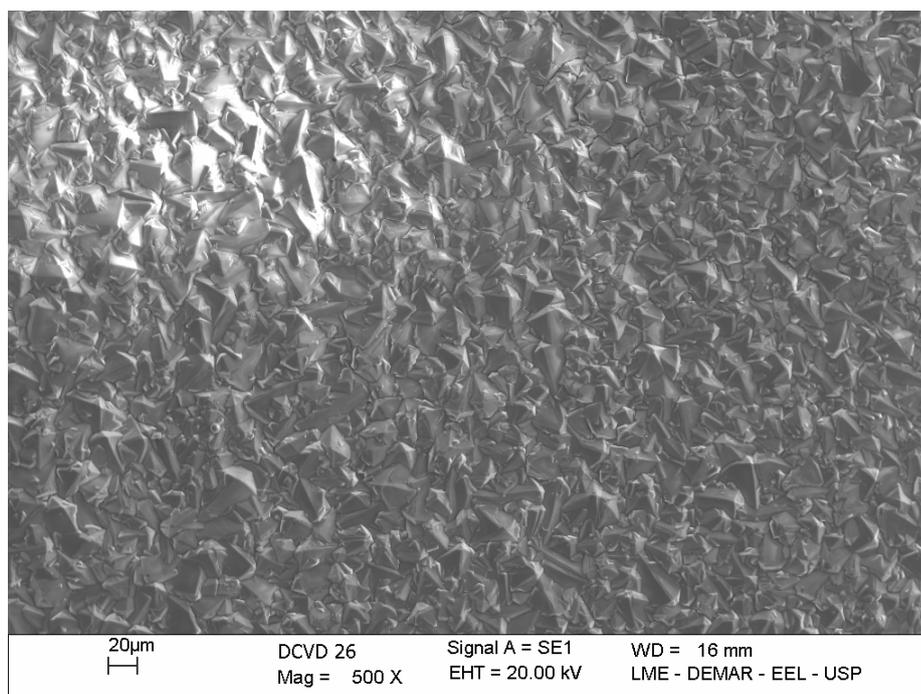


Figura 20 - Fotomicrografia apresentando a morfologia do filme crescido em atmosfera com presença de 0,75% em volume de  $N_2$ , em 50 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, tempo de deposição de 10 horas, sobre substrato de Si, em reator de filamento quente.

As Figuras 21 e 22 apresentam a mesma amostra da Figura 20, porém com ampliação de 1.000 e 3.000 vezes, respectivamente, evidenciando ainda mais a morfologia do filme obtido, sendo possível observar várias tendências na formação da rede cristalina, com grande número de cristais orientados aleatoriamente entre si, podendo ser observada a predominância das formações facetadas (111).

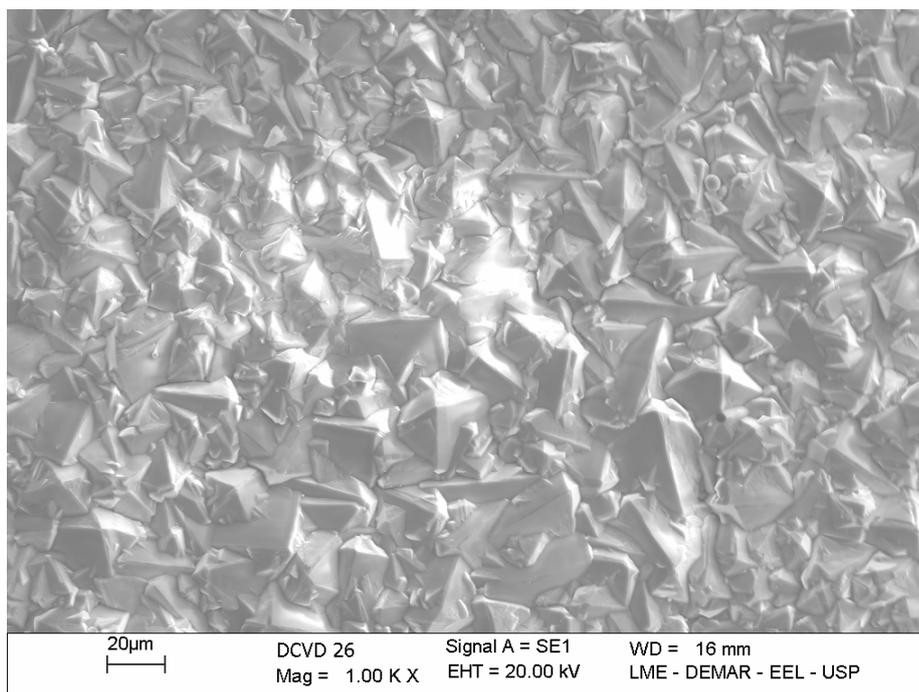


Figura 21 - Fotomicrografia apresentando a morfologia do filme crescido em atmosfera com presença de 0,75% em volume de N<sub>2</sub>, em 50 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, tempo de deposição de 10 horas, sobre substrato de Si, em reator de filamento quente.

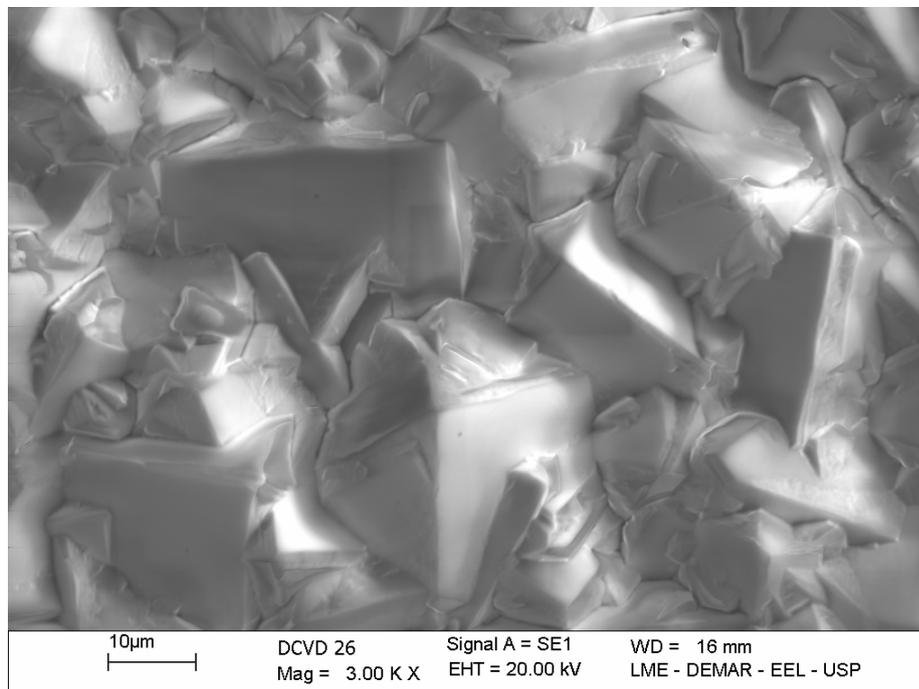


Figura 22 - Fotomicrografia apresentando a morfologia do filme crescido em atmosfera com presença de 0,75% em volume de N<sub>2</sub>, em 50 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, tempo de deposição de 10 horas, sobre substrato de Si, em reator de filamento quente.

### 4.3.2 A dispersão de energia de raios x

A difração de raios x ou EDX foi utilizada para se verificar a constituição das amostras indicando ou não a presença do elemento carbono e dos demais elementos constituintes das amostras.

O princípio básico desta técnica está na própria microscopia eletrônica de varredura, onde um elétron primário colide com um átomo da amostra provocando sua excitação.

Foram submetidas a esta análise as mesmas amostras obtidas nas condições de deposição descritas no item 4.3.

#### 4.3.2.1 EDX da amostra depositada em 40 Torr

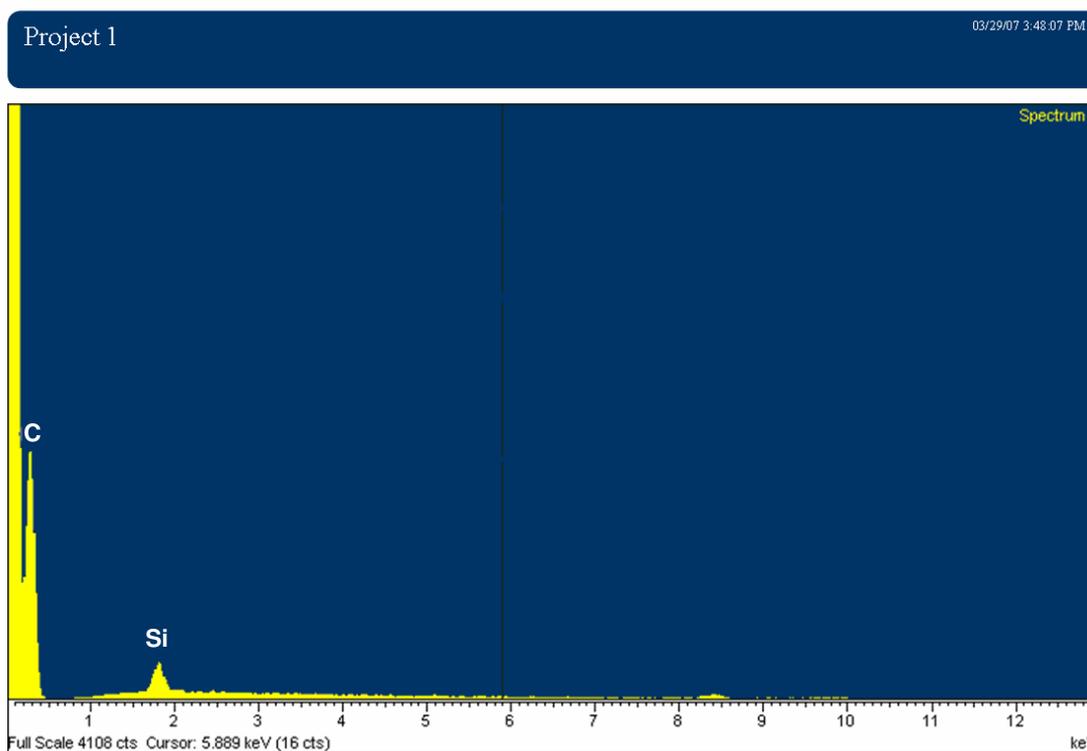


Figura 23 - EDX da Amostra 18 indicando os picos do C e do Si, dos cristais crescidos em atmosfera com presença de 0,75% em volume de N<sub>2</sub>, em 40 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, sobre substrato de Si, tempo de deposição de 8 horas, em reator de filamento quente.

Na Figura 23 é mostrado o resultado da análise EDX da amostra, apresentando os picos que confirmam a presença dos elementos silício e carbono, o que caracteriza a

existência de ao menos uma das formas alotrópicas do carbono na superfície da amostra.

#### 4.3.2.2 EDX da amostra depositada em 50 Torr

Na Figura 24 é mostrado o resultado da análise EDX da amostra, também confirmando a presença dos elementos silício e carbono, o que caracteriza a existência de ao menos uma das formas alotrópicas do carbono.

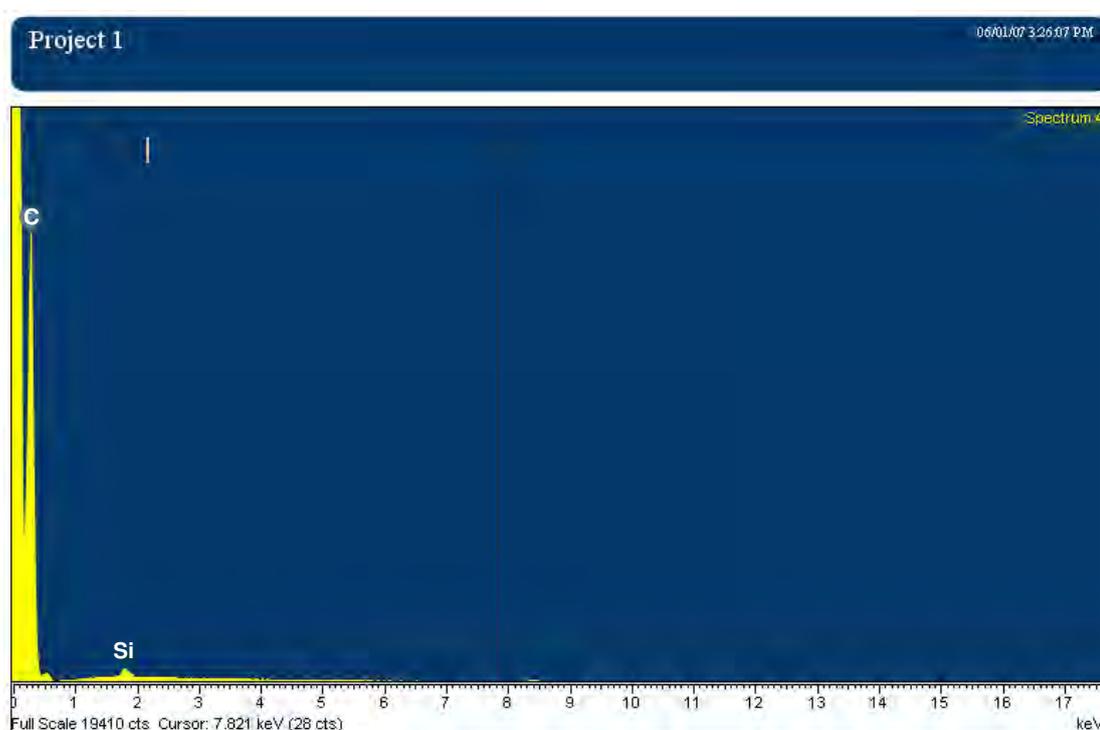


Figura 24 - EDX da Amostra 26 indicando os picos do C e do Si, do filme crescido em atmosfera com presença de 0,75% em volume de  $N_2$ , em 50 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, sobre substrato de Si, tempo de deposição de 10 horas, em reator de filamento quente.

#### 4.3.3 A difração de raios x

O resultado obtido pela técnica EDX ainda não é suficiente para se afirmar se houve a deposição de cristais ou filmes de diamante CVD sobre o substrato. Para tanto, uma análise quantitativa se faz necessária, o que será proporcionado pela técnica de difração de raios x.

A técnica de análise DRX é bastante conveniente e necessária para o presente estudo e proporcionará resultados quantitativos sobre a constituição das amostras analisadas.

Souza (1998), em sua tese de doutorado, mostra os picos referentes aos elementos constituintes de uma amostra recoberta com filme de diamante CVD, apresentando os picos correspondentes a  $2\theta=44,829^\circ$ , o qual se refere ao plano (111), o pico correspondente a  $2\theta=76,189^\circ$ , o qual se refere ao plano (220) e o pico correspondente a  $2\theta=92,242^\circ$ , relativo ao plano (311), conforme observado no difratograma da Figura 6. Estes dados servirão de referência para comparação com os picos observados nas análises de DRX desta dissertação.

Foram submetidas à análise DRX as amostras que passaram pelo MEV, crescidas em 40 e 50 Torr, depositadas sob uma mistura gasosa contendo 1,5% em volume de metano, 0,75% em volume de nitrogênio e 97,75% em volume de hidrogênio, com vazão de 100 sccm, à temperatura de  $800^\circ\text{C}$  entre 8 e 10 horas de crescimento.

#### 4.3.3.1 DRX da amostra depositada em 40 Torr

A Figura 25 mostra o difratograma da amostra submetida às condições de crescimento adotadas e mencionadas no item 4.3.3, a uma pressão de 40 Torr, durante 8 horas de crescimento.

Este difratograma apresenta os picos correspondentes ao diamante CVD em  $2\theta=44,00^\circ$ , o pico correspondente a  $2\theta=75,48^\circ$  e ainda o pico correspondente a  $2\theta=91,72^\circ$ , respectivamente correspondendo aos planos (111), (220) e (311) dos cristais de diamante CVD. O carboneto de tungstênio WC está presente em  $2\theta=48,39^\circ$  e o Si em  $2\theta=35,81^\circ$ ,  $61,86^\circ$  e  $69,62^\circ$ .

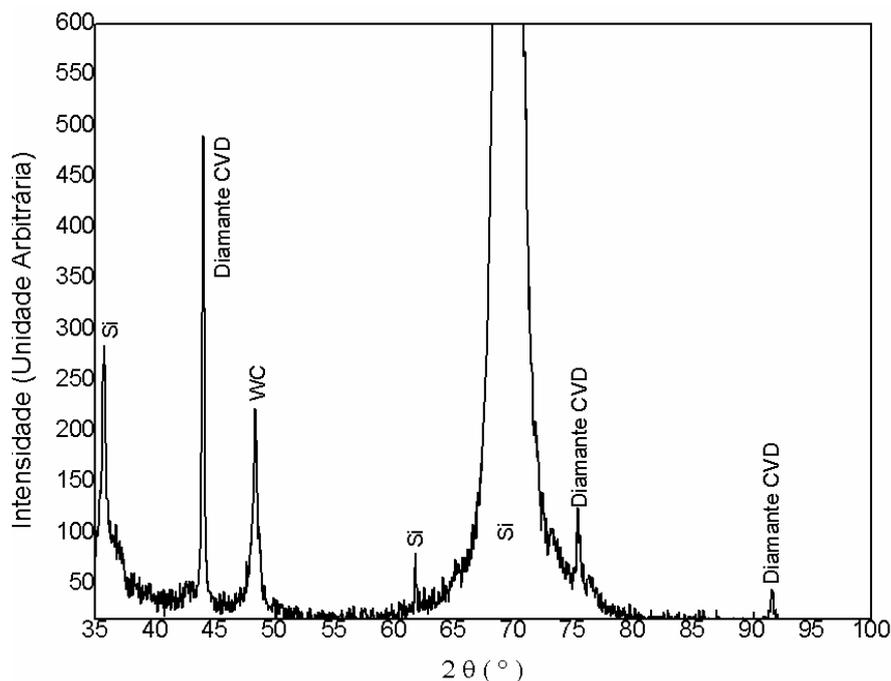


Figura 25 - Difratoograma da amostra contendo cristais de diamante CVD crescidos em atmosfera com presença de 0,75% em volume de  $N_2$ , em 40 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, sobre substrato de Si, em reator de filamento quente, tempo de deposição de 8 horas.

O pico referente ao WC pode ser observado no difratograma da amostra e em todas as amostras depositadas em 40 Torr, sendo sua formação devida à utilização do filamento de tungstênio e à atmosfera com presença de carbono.

#### 4.3.3.2 DRX da amostra depositada em 50 Torr

A Figura 26 mostra o difratograma da amostra submetida às condições de crescimento adotadas e mencionadas no item 4.3.3, a uma pressão de 50 Torr, durante 10 horas de crescimento.

Este difratograma apresenta os picos correspondentes ao diamante CVD em  $2\theta=44,05^\circ$ , o pico correspondente a  $2\theta=75,44^\circ$  e ainda o pico correspondente a  $2\theta=91,73^\circ$ , respectivamente correspondendo aos planos (111), (220) e (311) dos cristais do filme de diamante CVD, sendo que o Si está presente em  $2\theta=33,15^\circ$ ,  $61,74^\circ$  e  $69,25^\circ$ .

O pico correspondente ao carboneto de tungstênio WC não foi acusado pelo DRX, nesta amostra, por se tratar de um filme contínuo de diamante CVD com cerca de 10 micrometros de espessura.

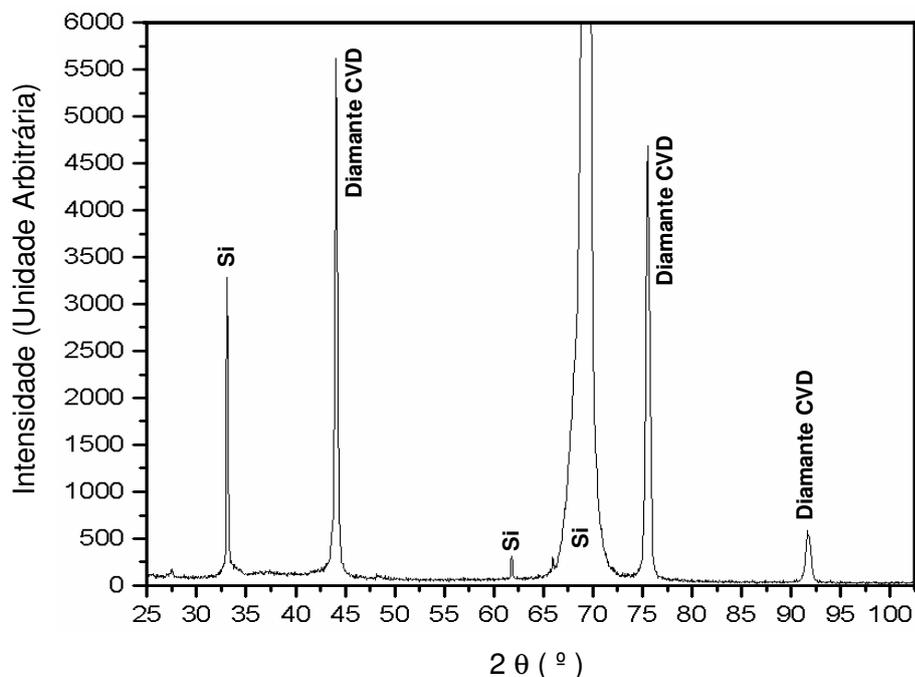


Figura 26 - Difratograma da amostra contendo filme de diamante CVD crescido em atmosfera com presença de 0,75% em volume de  $N_2$ , em 50 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, sobre substrato de Si, em reator de filamento quente, tempo de deposição de 10 horas.

#### 4.4 O EFEITO DA PRESENÇA DE $N_2$ NA MORFOLOGIA DO DIAMANTE CVD

A concentração de  $N_2$  foi mantida constante em 0,75% em volume para a deposição em todas as amostras sendo que se pôde observar que os grãos de diamante, quando depositados sob uma pressão de 40 Torr, em uma atmosfera contendo baixa concentração de  $N_2$ , apresentaram formação policristalina, com predominância da face cristalina (100) na morfologia final da superfície. Embora tenha ocorrido coalescência dos cristais, não houve a formação de filme de diamante CVD, o que está ilustrado pela Figura 27.

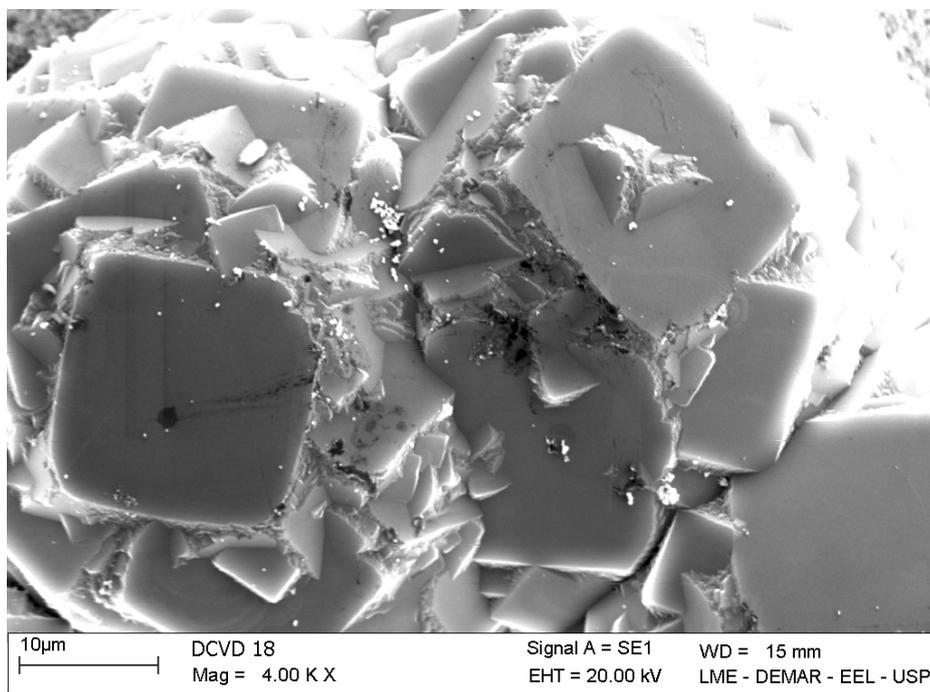


Figura 27 - Fotomicrografia apresentando a morfologia dos cristais de diamante CVD crescidos em atmosfera com presença de 0,75% em volume de  $N_2$ , em 40 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, tempo de deposição de 8 horas.

Catledge e Vohra (1999) demonstraram o efeito da adição da baixa concentração de  $N_2$  à mistura precursora convencional  $CH_4/H_2$ . O experimento foi realizado com variação de 0,5% – 3,0% em volume de  $CH_4/H_2$  e 0% a 40% em volume de  $N_2$ , sendo verificado que para um baixo volume de  $N_2$  o diamante CVD resultante apresentou uma textura com predominância (100) em 125 Torr, havendo melhora expressiva na qualidade do diamante resultante.

Haubner (2005) afirma que a presença de  $N_2$  na mistura gasosa precursora pode ocasionar a formação de ligações HCN ou CN durante o processo de deposição, sendo que estes radicais CN podem desempenhar uma função similar a do hidrogênio, ajudando a estabilizar as ligações da superfície da cadeia diamantífera e melhorar a qualidade do filme.

Mantida a concentração de  $N_2$  em 0,75% em volume, foi incrementada a pressão interna do reator para 50 Torr por 10 horas de deposição. Pôde-se observar a presença de cristais de diamante CVD com formação de filme fino contínuo sobre a superfície do substrato de Si, sendo que este filme resultante apresentou uma formação

policristalina, com predominância da face cristalina (111), com espessura em torno de 10 micrometros, sendo que o filme resultante, crescido sobre o substrato de Si, esta ilustrado pela Figura 28.

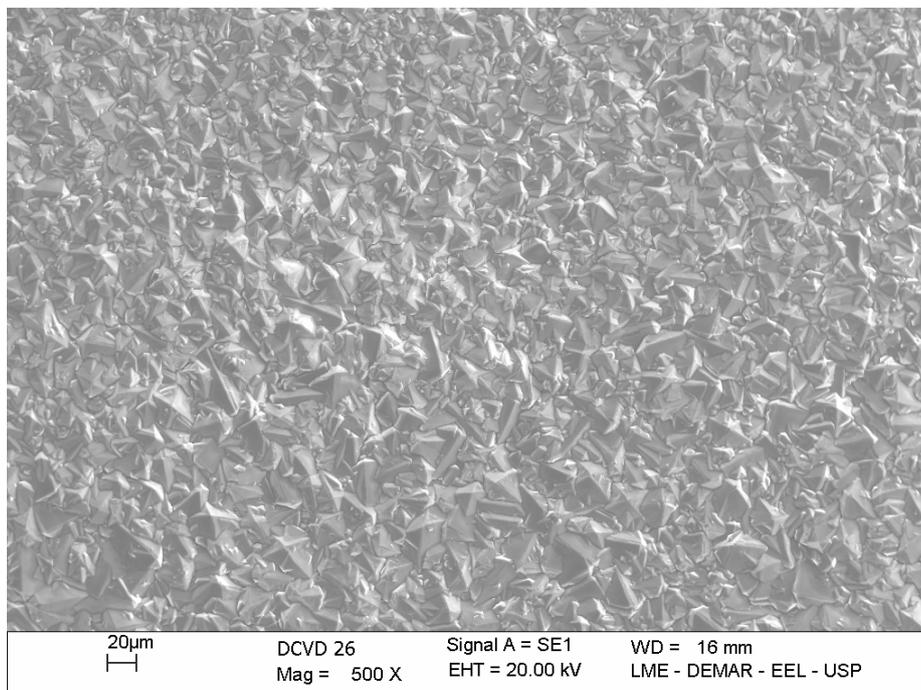


Figura 28 - Fotomicrografia apresentando a morfologia dos cristais de diamante CVD crescidos em atmosfera com presença de 0,75% em volume de N<sub>2</sub>, em 50 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, tempo de deposição de 10 horas.

Segundo Aryal (2006), a presença de N<sub>2</sub> na mistura gasosa precursora produz filmes de diamante CVD com menor formação de grafite. Observando-se a morfologia das amostras (Figuras 27, 28 e 29), percebe-se que não há presença significativa de grafite, o qual provavelmente sofreu um processo de arrasto através de reações com os átomos de nitrogênio, os quais devem reagir mais facilmente com as formações grafíticas, proporcionando uma "limpeza" da amostra, preservando a cadeia diamantífera.

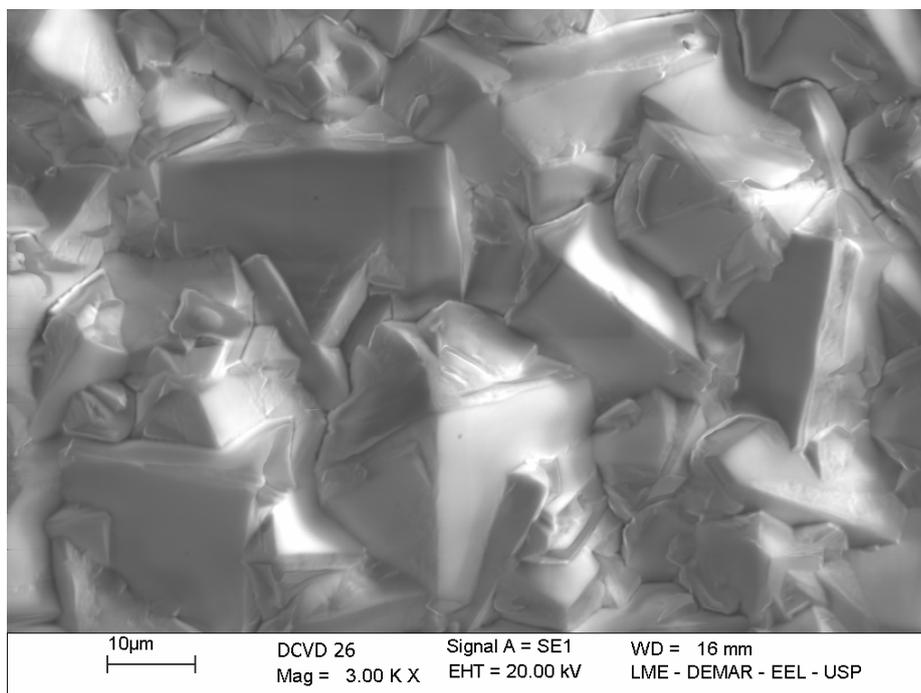


Figura 29 - Fotomicrografia apresentando a morfologia dos cristais de diamante CVD crescidos em atmosfera com presença de 0,75% em volume de N<sub>2</sub>, em 50 Torr, com vazão de 100sccm, a 800 °C, com tempo de deposição de 10 horas.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta dissertação foram apresentadas e discutidas as principais práticas relacionadas à produção de diamante CVD. Os objetivos específicos definidos para o trabalho permitiram que a pesquisa laboratorial fosse preparada adequadamente para esse fim, permitindo que fosse entendido de que forma suas variáveis podem contribuir para o crescimento dos cristais e filmes. O estudo sobre a deposição de diamante CVD em atmosfera com baixa concentração de  $N_2$  se deu, então, de forma experimental dentro de um laboratório.

Para a implantação e operação do reator de filamento quente foi necessário adquirir o conhecimento de tecnologia de vácuo, vazão de gases e principalmente de crescimento de cristais a partir da técnica de deposição CVD, sendo que o conceito deste processo foi entendido com o estudo de vasta literatura, caracterizando-se bem o estado da arte.

O estudo dos modelos existentes, utilizando  $N_2$  na mistura gasosa precursora, encontrou como barreira a escassez de material bibliográfico sobre o assunto sendo esse fato mais uma condição desafiadora, por ser pouco estudada e com poucas publicações.

Diante deste desafio, o propósito principal desse trabalho de dissertação foi buscar as condições apropriadas para a deposição de diamante CVD em atmosfera com baixa concentração de  $N_2$ .

As amostras resultantes dos experimentos foram caracterizadas através do MEV, EDX e DRX confirmando, respectivamente, a presença do elemento carbono e dos picos de diamante CVD, sendo que esses dados fornecem o necessário suporte às afirmações presentes nesta dissertação. Portanto, a análise com microscopia eletrônica de varredura apresentou a morfologia dos cristais e filmes de diamante assim como a superfície da amostra antes e após ser submetida ao processo de deposição. A análise de raios X apresentou os picos característicos do diamante com grande valor de unidade arbitrária e pequeníssima largura a meia altura, o que vem a evidenciar a alta pureza cristalina do diamante CVD obtido em atmosferas com baixas concentrações de  $N_2$ . Assim, a presença de baixa concentração de  $N_2$  contribuiu para a melhora

significativa da qualidade do diamante CVD resultante. As Figuras 25 e 26 mostraram os difratogramas com picos referentes ao diamante CVD, confirmando, desta forma, sua presença nas amostras depositadas respectivamente em 40 e 50 Torr.

Os experimentos, com a pressão interna do reator em 40 Torr, resultaram somente na formação aleatória de cristais de diamante CVD. Estes cristais apresentaram uma tendência a formações planares em sua estrutura cristalina o que poderia ter, por exemplo, aplicações na indústria óptica e tribológica. Com o incremento da pressão interna do reator para 50 Torr houve a formação de um filme policristalino contínuo por toda a superfície do substrato com predominância de formações cristalinas piramidais. Este filme, durante o processo de caracterização, descolou-se parcialmente do substrato apresentando-se, assim, como um filme auto-sustentado. O filme policristalino resultante apresentou morfologia com alta rugosidade, podendo ser utilizado, por exemplo, na indústria de ferramentas de corte, abrasivos, biomedicina ou ainda como dissipador de calor na indústria eletroeletrônica.

Um ponto que também merece destaque é a variedade de procedimentos experimentais realizados, iniciando pela montagem, adaptação, ajuste e operação do reator assistido por filamento quente, pelas técnicas de polimento da superfície das amostras, antes e após deposição, passando por um completo entendimento de suas respectivas funções e a utilização dos periféricos necessários para medir e monitorar os parâmetros de crescimento.

No entanto, a questão mais importante, após uma análise cuidadosa destes resultados, foi a demonstração da possibilidade de se conseguir a deposição de diamante CVD, adicionando-se uma baixa concentração de nitrogênio à mistura gasosa, ficando evidente que nas condições experimentais adotadas nesta pesquisa, obtêm-se cristais e filmes de diamante CVD com alta pureza cristalina.

## 5.1 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Como sugestão para os futuros trabalhos nesta área, sugere-se a elaboração de um estudo detalhado da variação dos demais parâmetros adotados para deposição de diamante CVD, que nos procedimentos de pesquisa desta dissertação permaneceram

constantes, como: pressão, vazão de gases, temperatura de deposição, tempo de deposição, volume da cúpula do reator, dimensões do substrato, novos materiais para substrato, número de filamentos, alteração da concentração do N<sub>2</sub>. Desta forma, todo um novo procedimento terá que ser desenvolvido e, conseqüentemente, envolvendo outras técnicas de caracterização mais específicas, como a caracterização por espectroscopia de espalhamento Raman.

As investigações e estudos das propriedades elétricas, ópticas, tribológicas, mecânicas, térmicas, biomédicas e suas correlações com os resultados aqui apresentados poderão ser, também, uma continuação deste trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMNH - AMERICAN MUSEUM OF NATURAL HISTORY. The nature of diamonds. Disponível em: [www.amnh.org/exhibitions/diamonds](http://www.amnh.org/exhibitions/diamonds) : Acessado em: 07/01/2007.

ANDRADE, M. M. “**COMO PREPARAR TRABALHOS PARA CURSOS DE PÓS-GRADUAÇÃO - NOÇÕES PRÁTICAS**”, Editora Atlas, 5ª ed. São Paulo, Brasil (2002).

ANGUS, J. C. “**DIAMOND AND DIAMOND-LIKE PHASES**”, ELSEVIER - Diamond and Related Materials, V-1, Issue 1, 61-62, (1991).

ANGUS, J. C. “**THIN SOLID FILMS**”, International workshop on science and technology of thin films for the 21st century N°1, Diamond and Related Materials, V-1, Issue 1, 126-133, Evanston, USA (1992).

ARYAL H. R. et al. “**CHARACTERISTICS OF NITROGEN DOPED DIAMOND-LIKE CARBON THIN FILMS GROWN BY MICROWAVE SURFACE-WAVE PLASMA CVD**” ELSEVIER - Diamond & Related Materials 15, 1906–1908, (2006).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. “**NBR 14724: INFORMAÇÃO E DOCUMENTAÇÃO – TRABALHOS ACADÊMICOS – APRESENTAÇÃO**”. ABNT, Rio de Janeiro, Brasil, (2002).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. “**NBR 6023: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**”. ABNT, Rio de Janeiro, Brasil, (2002).

BERTHOLDO, R. **“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVAS FORMAS DE CARBONO OBTIDAS A PARTIR DA PIRÓLISE DE PRECURSORES POLIMÉRICOS INCORPORADOS EM VIDROS POROSOS”**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil (2001).

BUENO, J.E; SOUZA, T.M. **“DIAMANTE CVD - O MATERIAL DO SÉCULO 21”**. Anais do CONEM 2004, Belém, Brasil (2004).

BUTLER, J. E; WOODIN, R. L. **“THIN FILM DIAMOND GROWTH MECHANISMS”**, ELSEVIER - Thin Film Diamond, Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering, V- 342, 209-224, (1993).

CATLEDGE S. A; VOHRA Y. K. **“EFFECT OF NITROGEN ADDITION ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF DIAMOND FILMS GROWN USING HIGH-METHANE CONCENTRATIONS”**, Journal of Applied Physics 86, 35294-1170, (1999).

CHOIA I.H. et al. **“GROWTH OF HIGHLY ORIENTED DIAMOND FILMS BY THE MPCVD TECHNIQUE USING CO-H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> AND CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> GAS MIXTURES”**, ELSEVIER - Diamond and Related Materials 13, 574-580, (2004).

CORRÊA W. L. A. **“CONTRIBUIÇÃO PARA A SÍNTESE DE DIAMANTE COM DOPAGENS DE BORO, NITROGÊNIO OU ENXOFRE”**, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, Brasil (2004).

DAVIS R.F. **“DIAMOND AND COATINGS – DEVELOPMENT, PROPERETIES, AND APLICATIONS”**, Noyes Publications, North Carolina, USA (1992).

FIELD J.E. **“THE PROPERTIES OF NATURAL AND SYNTHETIC DIAMOND”**, Academic Press, London, UK (1992).

FRENKLACH M; WANG H. **“DETAILED SURFACE AND GAS-PHASE CHEMICAL KINETICS OF DIAMOND DEPOSITION”**, The American Physical Society, Pennsylvania, USA (1991).

GOODWIN D.G. **“SCALING LAWS FOR DIAMOND CHEMICAL-VAPOR DEPOSITION. IL ATOMIC HYDROGEN TRANSPORT”** Journal of Applied Physics 74, 6895-6906, (1993).

HAUBNER R. **“COMPARISON OF SULFUR, BORON, NITROGEN AND PHOSPHORUS ADDITIONS DURING LOW-PRESSURE DIAMOND DEPOSITION”**, ELSEVIER - Diamond & Related Materials 14, 355-363, (2005).

HAUBNER R; LUX B. **“DIAMOND DEPOSITION ON STEEL SUBSTRATES USING INTERMEDIATE LAYERS”**, ELSEVIER - Diamond & Related Materials 15, 9-164, (2006).

JANY C. et al. **“INFLUENCE OF THE GROWTH PARAMETERS ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF THIN POLYCRYSTALLINE CVD DIAMOND FILMS”**, ELSEVIER - Diamond and Related Materials 9, 1086–1090, (2000).

KAMO M. **“SYNTHESIS OF DIAMOND FROM GAS PHASE AND ITS PROPERTIES”** The Rigaku Journal V-7, 22-27, (1990).

KANDA H; AKAISHI M; YAMAOKA S. **“SYNTHESIS OF DIAMOND WITH THE HIGHEST NITROGEN CONCENTRATION”**, ELSEVIER - Diamond and Related Materials 8, 1441–1443, (1999).

KARABUTOV A.V. et al. **“NANOCRYSTALLINE DIAMOND FILMS FOR ENHANCED FIELD ELECTRON EMISSION: GRAPHITIZATION OR NITROGEN DOPING?”**, IEEE - Vacuum Nanoelectronics Conference. Technical Digest of the 18th International, (2005).

KOMURA N. et al. **“DIAMOND GROWTH ON THE HIGH PURITY IRON SUBSTRATE USING HOT-FILAMENT CVD METHOD”**. ELSEVIER - Diamond & Related Materials 14, 283- 287, (2005).

LABDCVD-LABORATÓRIO DE DIAMANTE CVD E NOVOS MATERIAIS, Disponível em: [www.feg.unesp.br/~diamantecvd/diamante.htm](http://www.feg.unesp.br/~diamantecvd/diamante.htm): Acessado em: 10/07/2006.

MA K.L. et al. **“ELECTRICAL PROPERTIES OF NITROGEN INCORPORATED NANOCRYSTALLINE DIAMOND FILMS”**, ELSEVIER - Diamond and Related Materials 15, 626-630, (2006).

MAY, P.W. et al. **“DEPOSITION OF CVD DIAMOND ON TO Gan”** ELSEVIER - Diamond and Related Materials 15, 526-530, (2006).

MATSUMOTO S. **“DEVELOPMENT OF DIAMOND SYNTHESIS TECHNIQUES AT LOW PRESSURES”** ELSEVIER - Thin Solid Films 368, 231-236, (2000).

MENDES B.R.C. et al. **“DISPERSION LIQUID PROPERTIES FOR EFFICIENT SEEDING IN CVD DIAMOND NUCLEATION ENHANCEMENT”**, ELSEVIER - Diamond and Related Materials 5, 1323-1332, (1996).

NORMA FEG - BIBLIOTECA **“DIRETRIZES PARA APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO, TESE, MONOGRAFIA E TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO”** FEG-UNESP, Guaratinguetá, Brasil (2007).

POLINI R. et al. **“HOT FILAMENT CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION AND WEAR RESISTANCE OF DIAMOND FILMS ON WC-CO SUBSTRATES COATED USING PVD-ARC DEPOSITION TECHNIQUE”**, ELSEVIER - Diamond & Related Materials 15, 1284-1291, (2006).

SILVA F.J.G. et al. **“A NEW INTERLAYER APPROACH FOR CVD DIAMOND COATING OF STEEL SUBSTRATE”**, ELSEVIER - Diamond and Related Materials, V-13, 828-833, (2004).

SOUZA, T.M. **“ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES DE DIAMANTE-CVD CRESCIDOS SOBRE A LIGA Ti6Al4V”**, Tese de Doutorado, FAENQUIL, Lorena, Brasil (1998).

SOUZA, T.M. MELLO, J; BUENO, J.E. **“TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE DIAMANTE CVD”**. Anais do CONEM 2004, Belém, Brasil (2004).

SPEAR H.E; DISMUHES J.P. **“SYNTHETIC DIAMOND EMERGING CVD SCIENCE AND TECHNOLOGY”**, A Wiley-Interscience Publication, New York, USA (1994).

SPITSYN, B.V. et al. **“GROWTH OF DIAMOND ON DIAMOND AND OTHER SURFACES”**, Journal of Crystal Growth n. 52, 219-226, (1981).

TALLAIRE, A. et al. **“CHARACTERIZATION OF HIGH-QUALITY THICK SINGLE-CRYSTAL DIAMOND GROWTH BY CVD WITH A LOW NITROGEN ADDITION”**, ELSEVIER - Diamond & Related Materials 15, 1700- 1707, (2006).

VILLANUEVA, A.E.L. **“PRODUÇÃO DE NOVOS MATERIAIS CARBONÁCEOS POR ALTAS PRESSÕES”**, dissertação de Mestrado, Instituto de Física da UFRGS, Porto Alegre, Brasil (2003).