



**Desenvolvimento de um reator para o crescimento  
de filmes diamantíferos tubulares.**

**Hudson Giovani Zanin**

**Dissertação de Mestrado** apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica. Área de concentração: **Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica**

Orientador: Prof. Dr. Vitor Baranauskas

Co-orientador: Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz

Banca Examinadora

Prof. Dr. Vitor Baranauskas (Presidente)

Prof. Dr. Francisco Tadeu Degasperi (Membro Externo)

Prof. Dr. Edson Moschim

Dr. Helder José Ceragioli

Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica  
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação  
Universidade Estadual de Campinas  
2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -  
UNICAMP

Z16d            Zanin, Hudson Giovani  
                  Desenvolvimento de um reator para o crescimento de  
                  filmes diamantíferos tubulares. Hudson Giovani Zanin. --  
                  Campinas, SP: [s.n.], 2008.

                  Orientador: Vitor Baranauskas  
                  Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de  
                  Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de  
                  Computação.

                  1. . I. Baranauskas, Vitor. II. Universidade Estadual de  
                  Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de  
                  Computação. III. Título.

Título em Inglês: Development of a reactor for growth of diamond tubular  
films

Palavras-chave em Inglês: Synthetic diamonds tubes, HFCVD reactor, CVD  
process

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Francisco Tadeu Degasperi, Helder José Ceragioli,  
Edson Moschim

Data da defesa: 25/02/2008

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Elétrica

## COMISSÃO JULGADORA - TESE DE MESTRADO

**Candidato:** Hudson Giovani Zanin

**Data da Defesa:** 25 de fevereiro de 2008

**Título da Tese:** "Desenvolvimento de um Reator para o Crescimento de Filmes Diamantíferos Tubulares"

Prof. Dr. Vitor Baranauskas (Presidente): *Vitor Baranauskas*

Prof. Dr. Francisco Tadeu Degasperis: *Francisco Tadeu Degasperis*

Prof. Dr. Edson Moschim: *Edson Moschim*

Dr. Helder José Ceragioli: *Helder José Ceragioli*

# Sumário

<i>Lista de figuras .....</i>	<i>5</i>
<b>CAPÍTULO I: CONTEXTUALIZAÇÃO.....</b>	<b>10</b>
<i>1.1 Preâmbulo.....</i>	<i>10</i>
<i>1.2 Referências.....</i>	<i>14</i>
<b>CAPÍTULO II: DIAMANTES .....</b>	<b>15</b>
<i>2.1 Diamantes minerais.....</i>	<i>15</i>
<i>2.2 Diamantes CVD .....</i>	<i>18</i>
<i>2.3 Técnicas de caracterização.....</i>	<i>25</i>
<i>2.4 Aplicações dos filmes diamantíferos .....</i>	<i>33</i>
<i>2.5 Referências.....</i>	<i>35</i>
<b>CAPÍTULO III: REATORES HFCVD .....</b>	<b>40</b>
<i>3.1 Reator desenvolvido .....</i>	<i>44</i>
<i>3.2 Referências.....</i>	<i>54</i>
<b>CAPÍTULO IV: RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>56</b>
<i>4.1 Crescimentos realizados.....</i>	<i>56</i>
<i>4.2 Discussão dos resultados.....</i>	<i>58</i>
<i>4.3 Trabalhos futuros .....</i>	<i>66</i>
<i>4.4 Referências.....</i>	<i>66</i>
<b>CAPÍTULO V: CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>69</b>

## Lista de figuras

- Figura 1.1: Sistema genérico de deposição química para síntese de diamante CVD
- Figura 1.2: Representação esquemática de reatores do tipo de filamento quente com substratos planos e posicionados na horizontal
- Figura 1.3: Representação esquemática do reator tubular para crescimento de diamantes sobre substrato cilíndrico
- Figura 2.1: Célula unitária do diamante composta por rede cúbica de faces centradas e base 2
- Figura 2.2: Mecanismo sugerido para o crescimento do diamante a partir do metano altamente diluído em hidrogênio, usando a técnica CVD
- Figura 2.3: Crescimento de diamante em substrato não diamantífero ocorre em diferentes estágios: (a) nucleação de cada pequeno cristal, (b e c) expansão dos núcleos e encontro entre núcleos vizinhos, (d) facetamento e coalescência e, (e e f) competição no crescimento dos cristais na formação filme contínuo [2]
- Figura 2.4 : Ilustração dos planos cristalográficos: a) (100), b) (110) e c) (111)
- Figura 2.5: Representação esquemática da condutividade nos filmes diamantíferos policristalinos. Há domínio da condutividade pela estrutura cristalina do diamante (a) devido às impurezas dentro dos grãos, (b) pelos portadores nas bordas dos grãos dependendo do tipo de dopagem [9]
- Figura 2.6: Esquema do microscópio eletrônico de varredura
- Figura 2.7: Imagem de uma superfície diamantífera microcristalina obtida através de um microscópio eletrônico de varredura
- Figura 2.8: Representação esquemática da absorção e emissão de energia por moléculas que interagem com uma radiação luminosa [49]
- Figura 2.9: Representação esquemática do mecanismo Raman
- Figura 2.10: Comparação dos níveis de energia para o Raman normal e o espectro ressonante mostrando os três tipos de espalhamentos Raman: (R) Rayleigh, (S) Stokes e (A) Anti-Stokes
- Figura 2.11: Espectro Raman do  $\text{CCl}_4$  (linha de excitação 488,8 nm) [49]
- Figura 2.12: Representação esquemática do espectrômetro Raman [54]
- Figura 2.13: Os espectros Raman de diferentes estruturas carbônicas decorrentes de

hibridização (a)  $sp^3$  e (b)  $sp^2$  [54]

- Figura 3.1: Gráfico que apresenta o número de publicações realizadas com reatores HFCVD para crescimento de diamante desde os anos 1982 até meados de 2008
- Figura 3.2: Perfil espacial da concentração de  $CH_3$  em reator de filamento quente observado para duas temperaturas distintas [21]
- Figura 3.3: Representação esquemática do sistema de deposição química HFCVD desenvolvido
- Figura 3.4: Foto do reator HFCVD desenvolvido em funcionamento
- Figura 3.5: Foto do conjunto operacional do reator mostrando: (1) balão que contém a solução orgânica, (2) bomba de vácuo, (3) leitora e controladora de fluxo digital, (4) fonte de tensão estabilizada, (5) vacuômetros do tipo Bourdon, (6) válvula agulha de alta precisão de fluxo, (7) controlador de fluxo de massa, (8) leitora de temperatura, (9) leitora de pressão Pirani, (10) fluxímetro e (11) válvulas tipo agulha
- Figura 3.6: Representação esquemática da câmara do reator: (1a) flanges de alumínio (1b) latão, (2) tubo de borossilicato, (3) filamentos, (4) vareta do termopar, (5) haste com conexão para o sensor Pirani, (6) hastes que sustentam os filamentos, (7) haste central, (8) camisa dos gases e (9) substrato
- Figura 3.7: Representação esquemática do flange superior do reator com as hastes montadas: (1) filamentos, (2) vareta do termopar, (3) hastes de sustentação e alimentação dos filamentos, (4) haste central, (5) haste com conector para o sensor Pirani e (6) camisa dos gases
- Figura 3.8: Foto da região interna do reator mostrando: (1) eixo central, (2) substrato, (3) ímã de neodímio-ferro-boro e (4) um dos quatro braços de teflon
- Figura 3.9: Detalhe do sistema de acoplamento magnético mostrando a região externa à câmara (parte inferior): (1) ímã de neodímio-ferro-boro, (2) um dos quatro braços de teflon, (3) engrenagem, (4) correia, e (5) motor elétrico
- Figura 3.10: Representação esquemática destacando o substrato e os filamentos
- Figura 4.1: Substrato de quartzo (A) limpo e (B) após ter sido submetido à

semeadura

- Figura 4.2: Foto do reator em operação: em destaque estão apresentados os parâmetros empregados em uma certa experiência
- Figura 4.3:
- Figura 4.4: Resultados de amostra crescida a 875°C sobre tubo de quartzo: (a) Espectro Raman; (b) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (Ampliação de 5000x)
- Figura 4.5: Resultados de amostra crescida a 850°C sobre tubo de quartzo: (a) Espectro Raman; (b) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (Ampliação de 5000x)
- Figura 4.6: Resultados de amostra crescida a 825°C sobre tubo de quartzo: (a) Espectro Raman; (b) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (Ampliação de 5000x)
- Figura 4.7: Espectro Raman de amostras crescidas a: 825°C (curva A); 850°C (curva B) e 875°C (curva C)
- Figura 4.8: Imagem da superfície de uma amostra diamantífera com trincas e o respectivo espectro Raman do filme
- Figura 4.9: Imagem da superfície de uma amostra diamantífera e o respectivo espectro Raman

## **Agradecimentos:**

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho e em especial:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Vitor Baranauskas pelos votos de confiança, apoio oferecido e devida motivação.

Ao meu co-orientador, Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz pelas inúmeras e oportunas discussões, correções e tudo mais.

Ao Dr. Helder José Ceragioli pelas sugestões e a atenção dedicada.

Ao Prof Dr. Francisco Tadeu Degasperi e Pedro Miguel Raggio Santos pela motivação e inúmeras idéias.

Ao Márcio Augusto Sampaio Pinto pelas inúmeras ajudas e em especial pela caracterização das amostras no microscópio eletrônico de varredura.

Aos amigos Ana Caroline Pimenta Grecco, Érika Mizutani, Jackson Tsukada, José Ciro Rojas Quispe, Juliana Silva Batista, Kleber Betini Vieira, pela amizade, companheirismo e inumeráveis colaborações.

À Vivian Marina Redi Pontin pelo auxílio na correção ortográfica do texto.

À minha família pelos carinhos e incentivos oferecidos.

Ao LNLS pela utilização do microscópio eletrônico de varredura.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo fomento.

## **Resumo**

Foi projetado e construído um reator para sintetização de filmes diamantíferos tubulares, por processo de deposição química a partir da fase vapor assistido por filamentos quentes (também conhecido como processo HFCVD - “Hot Filament assisted Chemical Vapor Deposition”). Obtiveram-se filmes de alta homogeneidade com a manutenção do substrato em rotação durante o crescimento. O torque para a rotação ocorre por acoplamento magnético de ímãs posicionados no suporte do substrato e ímãs montados em sistema externo ao reator, mantidos em rotação por um pequeno motor elétrico. Os materiais usados como substratos poderão ter secção de corte transversal circular, quadrada, triangular ou outra qualquer. No caso dos substratos serem ocos (caso mais comum) a temperatura é medida no interior do substrato durante o crescimento, sendo útil para determinar o tipo de material diamantífero que se pretende sintetizar: diamante, DLC (Diamond Like Carbon), carbono amorfo, diamante micro e nanocristalino, etc. São apresentados resultados de crescimento de filmes sobre tubos cilíndricos de quartzo e análise dos mesmos por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman.

*Palavras chaves: Tubos de diamante sintéticos, Reator HFCVD, Processo CVD*

## **Abstract**

A hot-filament chemical vapor deposition system was designed and built to grow diamond thin films. This system fed with ethanol highly diluted in hydrogen was employed to deposited diamond layers onto quartz tubes with diameters of 6 mm and length of 10 cm. High uniformity microcrystalline diamond films were obtained thanks the maintenance of the substrate in rotation during growth process. The rotation of the substrate was carried out by magnetic coupling of magnets positioned into support of the substrate and magnets mounted in the system held in rotation by a small electric motor outside of the reactor. The temperature of the substrates was measured inside of them during the growth process. The control of the temperature is useful to determine the type of material that is intended to synthesize: micro and nanodiamond, Diamond Like Carbon (DLC), amorphous carbon and so on. This work presents the results of these growths and their characterization by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy.

*Key words: synthetic diamonds tubes, HFCVD reactor, CVD process.*

# CAPÍTULO I: Contextualização

## 1.1 Preâmbulo

Há vários milênios as gemas de diamante são conhecidas, apreciadas e valorizadas pelo brilho e dureza. O preço do quilate do mineral lapidado é bastante elevado, já que ele é extremamente raro na natureza e a procura é bem maior do que a oferta no mercado.

Há mais de 200 anos é conhecido que o diamante é formado apenas de carbono [Tennant 1797]. Muitos esforços foram realizados para sintetizar diamante utilizando como matéria prima outro material constituído apenas de carbono como, por exemplo, a grafite. Isso demonstrou-se extremamente difícil à temperatura e pressão ambientes, ainda que as entalpias do diamante e da grafite difiram-se apenas por  $2,9 \text{ KJmol}^{-1}$ , existe uma larga barreira de ativação separando as duas fases carbônicas [1]. Ironicamente, a grande barreira energética que faz o diamante ser tão raro, é também responsável pela existência dele. Uma vez formado, o diamante não se converte espontaneamente à fase mais estável, a grafítica, a temperatura e pressão ambiente. Por causa disso, o diamante é conhecido como uma fase metaestável do carbono (cineticamente estável, porém termodinamicamente instável) às condições normais de temperatura e pressão [1].

A produção de diamante artificial é uma tentativa de suprir a escassez do material no mercado. Os primeiros relatos sobre diamantes sintetizados datam de meados do século XX [2]. Naquela época, a técnica utilizada foi a HPHT (sigla do inglês: High Pressure High Temperature). Nessa técnica, a grafite é comprimida em uma prensa hidráulica por 10000 atm e aquecida a mais de 2000 K na presença de um catalisador metálico adequado. Nesse método se produz diamante na forma de monocristais que são, geralmente, de baixa pureza e com custo de produção moderado [1,3].

A partir dos anos 1960 começou a ficar conhecida a possibilidade de sintetização de diamante pelo processo de deposição química a partir da fase vapor - CVD (do inglês: Chemical Vapor Deposition), com a publicação do trabalho de Eversole [4]. A técnica CVD fundamenta-se na transformação de moléculas gasosas, precursoras, em materiais sólidos em forma de filmes finos sobre substrato. Esses filmes são produzidos em câmaras de pressões subatmosféricas (geralmente na faixa de 10 - 50 Torr) e podem apresentar ótima qualidade e custo de produção moderado [5]. Nos primeiros

experimentos realizados, a taxa de crescimento do diamante demonstrou-se muito baixa e ainda estruturas grafíticas eram co-depositadas. Um grande avanço ocorreu quando o grupo de Angus descobriu que, na presença de hidrogênio atômico, o processo de deposição química propiciava maiores taxas de crescimento ao diamante [1,6]. Subseqüentemente, trabalhos de grupos russos demonstraram a viabilidade de deposição de diamante em substrato não diamantíferos [7]. Em 1982, grupos japoneses publicaram trabalhos sobre sistemas de deposição química assistido por filamentos quentes HFCVD (do inglês: Hot-Filament Chemical Vapor Deposition) e posteriormente utilizando microondas MWCVD (do inglês, microwave-assisted chemical vapor deposition) como fonte de ativação [5,8].

Enquanto a técnica HPHT produz cristais diamantíferos que podem ser fixados, por exemplo, em ferramentas abrasivas, a técnica CVD viabiliza a deposição de filmes de diamante sobre superfícies de materiais que não tenham ponto de fusão ou amolecimento a temperatura inferior a, pelo menos, 700<sup>0</sup>C [1,3,5].

A figura 1.1 apresenta um sistema genérico de deposição para síntese metaestável de diamante. Há muitos tipos de sistemas de deposição para a produção de diamante, os quais são capazes de produzir diamante em condições metaestáveis. Todos os sistemas de deposição por CVD partilham, basicamente, do mesmo princípio de funcionamento. Requerem alimentação por fluxo contínuo de moléculas que contenham carbono em sua estrutura. Estas moléculas estão, usualmente, no estado gasoso e fluem, geralmente, com hidrogênio molecular. Uma fonte de ativação energética é utilizada pelo sistema com dois propósitos: (i) dissociar as moléculas precursoras em radicais para que reajam sobre a superfície do substrato e (ii) dissociar as moléculas de hidrogênio em átomos. Segundo J. Asmussen e D.R. Reinhard [5], são quatro os tipos de fontes de ativação energéticas mais utilizados em reatores CVD: filamentos quentes, microondas, jato de arco e chama de combustão.

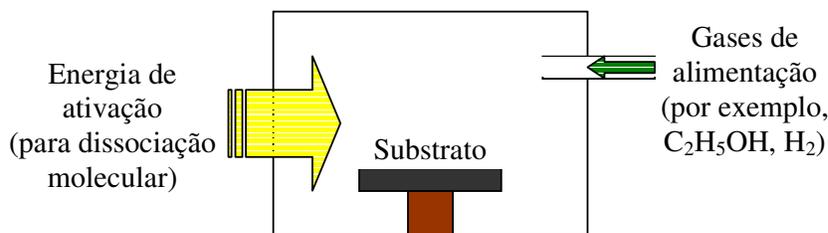


Figura 1.1: Sistema genérico de deposição química para síntese de diamante CVD.

O grupo de pesquisa de Nanoengenharia e Diamante localizado na Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação da Universidade Estadual de Campinas utiliza em suas experiências filmes diamantíferos crescidos em reatores de deposição química em fase de vapor assistido por filamentos quentes. Esses reatores são, relativamente, fáceis de operar e produzem filmes diamantíferos de alta qualidade, a taxa de deposição de 1 a 10  $\mu\text{m h}^{-1}$ , dependendo das condições de deposição adotadas. Reatores deste tipo são usados, geralmente, para deposição de filmes sobre substratos planos, como pode ser observado pela figura 1.2.

A presente pesquisa teve por objetivo contribuir para a maior inserção do diamante sintético em futuros projetos de aplicações científicas e tecnológicas. Para tal, este trabalho constituiu-se na construção de um novo reator assistido por filamentos quentes para deposição de diamante e materiais diamantíferos sobre substratos tubulares, como pode ser observado na representação esquemática da figura 1.3. Esse reator possibilita a sintetização de diamante, com uniformidade da qualidade do filme, sobre tubos que tenham diâmetro da ordem de grandeza de  $10^{-2}$  m e  $10^{-1}$  m de comprimento.

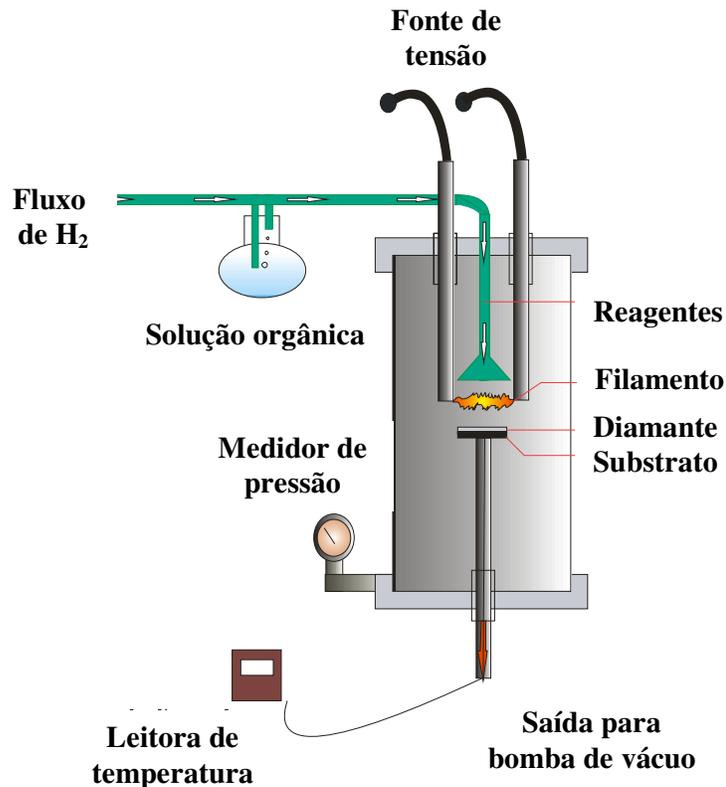


Figura 1.2: Representação esquemática de reatores do tipo de filamento quente com substratos planos e posicionados na horizontal.

O crescimento de diamante pela técnica CVD depende fortemente da distribuição de temperatura no substrato e da distribuição das espécies radicais presentes na área de reação. Em reatores de filamento quente os gradientes térmicos são muito grandes e isso é um fator limitante para a utilização da técnica em ambientes industriais [9]. Nos reatores tais como o apresentado pela figura 1.2, a área útil para a deposição é pequena devido à forte dependência da distância entre o(s) filamento(s) e cada parte infinitesimal da superfície do substrato. No reator desenvolvido (figura 1.3) a área passível ao revestimento com o filme é algumas vezes maior do que a mesma nos reatores com substratos planos. Utilizam-se dois filamentos alimentados por corrente contínua como fonte de ativação energética das moléculas. O substrato está acoplado magneticamente a um pequeno motor elétrico que o mantém em rotação.

Sabe-se que a geometria do substrato exerce um grande efeito na taxa de deposição do filme e é diretamente relacionada ao desempenho do reator [10]. Para verificar o desempenho do novo reator, realizaram-se alguns crescimentos testes e os filmes produzidos foram caracterizados e comparados com os resultados da literatura.

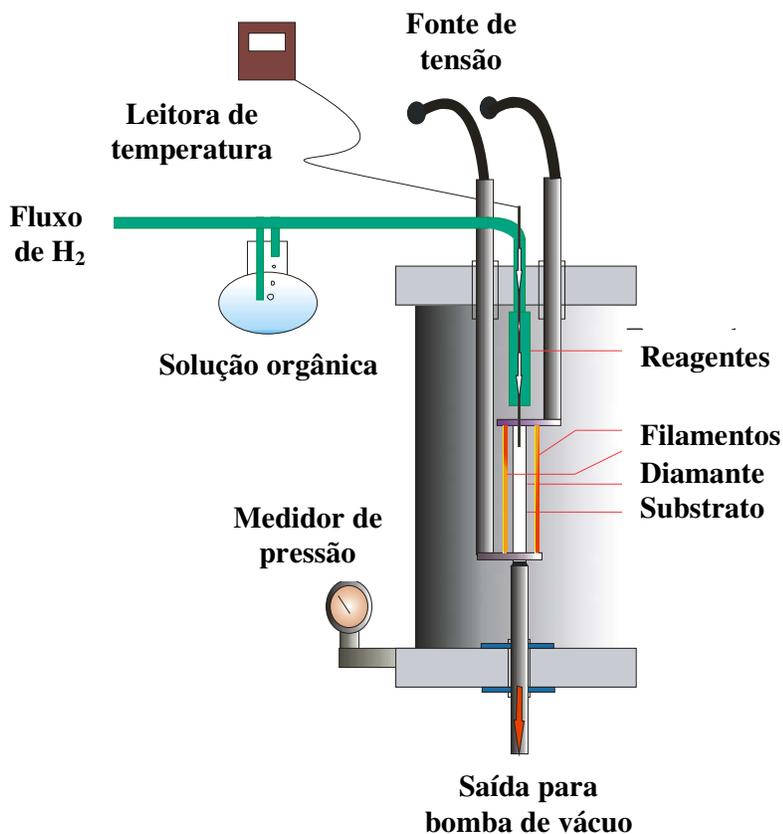


Figura 1.3: Representação esquemática do reator tubular para crescimento de diamante sobre substrato cilíndrico

As características dos filmes crescidos como a morfologia dos grãos, a homogeneidade, a presença de defeitos e a qualidade cristalográfica foram avaliadas utilizando-se imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e espectros Raman.

## 1.2 Referências

- [1]P.W.May. Diamond thin films: a 21st-century material, The Royal Society London. 473–495, (2000).
- [2]T.W. Overton, J.E. Shigley. History of diamond treatments, *Gems & gemology*. 32-55, (2008).
- [3]R. Sauer. Synthetic diamond - Basic research and applications. *Crystal research and technology*. 227-241, (1999).
- [4]W.G. Eversole. U.S. 3030187, 3030188
- [5]J Asmussen, D.R. Reinhard. *Diamond films handbook*, Materials science 2002
- [6]J.C. Angus, HA Will, WS Stanko. *Journal applied of physics*. 39-2915, (1968).
- [7]B.V. Deryagin, B.V. Spitsyn, L.L. Builov, A.A. Klochkov, A.E. Gorodetskii and .V. Smol'yaninov. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 231-333, (1976).
- [8]S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka. Vapor-deposition of diamond particles from methane. *Japanese journal of applied physics*. 183-185, (1982).
- [9]P.M.R. Santos. Contribuição ao projeto de construção de um reator para a síntese de diamante. Dissertação de mestrado. Unicamp. (2003).
- [10]Y.A Mankelevich, A.T. Rakhimov, N.V. Suetin. Three-dimensional simulation of a hfcvd reactor. *Diamond and related materials*. 1133-1137, (1998).

## CAPÍTULO II: Diamantes

### 2.1 Diamantes minerais

#### Propriedades gerais

O diamante puro é composto apenas do elemento carbono em arranjo tetraédrico promovido por hibridizações  $sp^3$ . Os átomos de carbono podem ser arranjados, convencionalmente, em uma rede cúbica de faces centradas com base 2, como representado na figura 2.1. Os átomos estão posicionados nos pontos da rede e nas direções da diagonal do cubo, a uma distância de 1/4 da dimensão dessa diagonal. Além dos átomos alocados nos pontos da rede (5 por face), observam-se 4 átomos internos ao cubo em direções paralelas à diagonal [1]. Cada átomo de carbono tem quatro vizinhos próximos. A distância do vizinho mais próximo é de 1,54 Å e a dimensão da célula unitária é de 3,567 Å a 298 K.

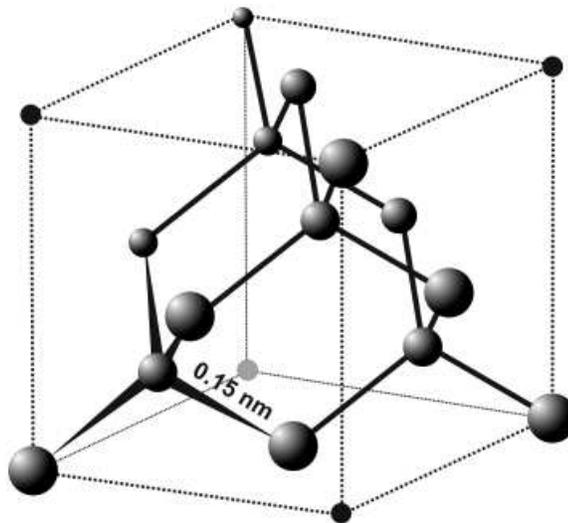


Figura 2.1: Célula unitária do diamante composta por rede cúbica de faces centradas e base 2 [1]

Há oito átomos por célula unitária e  $1,77 \cdot 10^{23}$  átomos/cm<sup>3</sup>, que é a mais alta densidade atômica dos materiais terrestres. A densidade a 298 K é 3,515 g/cm<sup>3</sup> [2]. O diamante é uma forma alotrópica metaestável do carbono a temperatura e pressão ambiente enquanto a grafite é a fase estável. O diamante é, mesmo assim, extremamente estável em condições ambientes. Haja vista que em atmosferas inertes, se ele for aquecido, o aparecimento de estruturas grafiticas será detectado somente a 1800 K em ambiente não oxidante e em presença de agentes oxidantes a partir de 900 K [3].

### **Propriedades mecânicas**

O diamante apresenta o mais alto módulo de elasticidade (módulo de Young), a mais alta velocidade isotrópica do som (18000 m/s) e a maior dureza dentre os materiais conhecidos [2,4]. Dependendo da orientação cristalográfica em que a medida é realizada em uma amostra, a dureza do diamante pode variar de 5.700 - 10.400 kg/mm<sup>2</sup> (para comparação, a dureza do aço é 400 kg/mm<sup>2</sup>). Em termos da compressibilidade, o módulo de Young é 1050 GPa, um valor aproximadamente cinco vezes maior que o do aço [5]. O coeficiente de atrito do diamante é um dos menores que existem e seu valor varia, geralmente, de 0,05 a 0,15 (menor do que o do Teflon).

### **Propriedades térmicas**

A condutividade térmica do diamante puro é superior a de todos os outros sólidos na faixa de temperatura de 90 a 1200 K [2,6]. Em temperatura ambiente, o valor experimental para a condutividade térmica do diamante natural altamente puro é aproximadamente 20 W/cm.K [7,8], que é cinco vezes maior do que a condutividade térmica do cobre. A condutividade térmica do diamante cresce com a diminuição da temperatura, alcançando o máximo valor de 42 W/cm.K a 80 K; abaixo dessa temperatura a condutividade térmica decresce. Impurezas como o nitrogênio, podem alterar a variação da condutividade térmica [2,8].

O diamante apresenta o menor calor específico dos materiais conhecidos na faixa de temperatura entre 0 a 800 K. A 300 K é igual a 6,195 J/mol.K. O coeficiente de dilatação térmica também está entre os mais baixos. Na faixa de 300 a 1200 K, esse aumenta de  $0,8 \cdot 10^{-6}$  a  $4,8 \cdot 10^{-6}$  [8].

### **Propriedades eletrônicas**

A condutividade elétrica do diamante é mais sensível a impurezas do que a sua condutividade térmica. A banda de energia proibida característica do diamante exibe um intervalo de energia (gap) com o valor de 5,47 eV a 300 K. Este valor é suficientemente alto, em temperatura ambiente, para inibir a movimentação de elétrons e o tornar um excelente isolante elétrico (constante dielétrica de aproximadamente 5,7). Na prática, a resistividade elétrica do diamante altamente puro está na faixa de  $10^{14}$ - $10^{16}$  Ω.cm. É possível, entretanto, realizar dopagem substitucional no diamante com boro [9]. Resistividades próximas de 0,1 Ω.cm já foram obtidas através desse processo de dopagem, tornando-o um semicondutor do tipo p [10].

### **Propriedades ópticas**

Já foi constatado que o diamante puro tem a mais larga faixa de transmissão óptica dentre todos os materiais. Estende-se desde o ultravioleta (225 nm), atravessando o infravermelho longínquo e as faixas de microondas. Há uma pequena absorção entre 2,5 e 6  $\mu\text{m}$  devido à excitação de fônons, com o coeficiente de absorção máxima em torno de  $12\text{ cm}^{-1}$  [11]. Na faixa do visível o diamante puro é totalmente transparente.

Impurezas podem alterar a transmissão óptica e atribuir cores aos diamantes, até mesmo torná-los opacos. O diamante apresenta alto índice de refração para um material transparente (2,419) [12]; para efeito de comparação, o índice de refração da água pura é, aproximadamente, 1,5. Da lei de Snell-Descartes, que relaciona os índices e os ângulos da refração, pode-se verificar que o ângulo para reflexão total interna no diamante puro é muito pequeno. O diamante apresenta altíssima refletividade o que lhe proporciona brilho exuberante.

Além de tudo, o diamante é fotocondutivo tendo um pico intenso a 225 nm devido à excitação de fônons nas proximidades da banda proibida nos diamantes puros [11].

### **Considerações sobre a cristalinidade**

Quando um diamante CVD é depositado sobre um substrato não diamantífero, o resultado é um filme policristalino. Enquanto algumas propriedades desses diamantes CVD policristalinos se assemelham as dos diamantes naturais (monocristais), outras diferem [2,13]. Dentre as últimas estão: a resistência à fratura (RF) e a mobilidade de portadores. Revestimentos feitos por filmes diamantíferos CVD apresentam resistência à tensão mecânica de uma ordem de grandeza menor em relação a monocristal de diamante de mesma espessura. Os caminhos da fratura em amostras de diamantes CVD aparentam ser trans e/ou intergranulares sem direção preferencial, o que indica que as ligações químicas entre os grãos são relativamente fracas [6,8,12].

O valor da densidade de lacunas em diamantes semicondutores CVD do tipo p é, aproximadamente, uma ordem de grandeza maior do que a dos monocristais [2,14]. Finalmente, amostras de diamante CVD não apresentam os planos de clivagem bem definidos como os monocristais, desta forma, não são usualmente utilizados na confecção de jóias.

A maioria das outras propriedades do diamante CVD policristalino pode ser muito semelhante a do monocristal de diamante natural, desde que se busque obter o efeito desejado. Raytheon [15] publicou um trabalho em que amostras de diamante

CVD policristalino de 350  $\mu\text{m}$  de espessura apresentaram transmissão óptica essencialmente idênticas a do diamante natural (puro). Salvo as absorções da banda proibida a 225 nm e de multifônon no infravermelho, a amostra é opticamente transparente. O mesmo não se pode dizer, no entanto, para a maioria das amostras de diamante CVD, que muitas vezes mostram notáveis absorções e espalhamentos ópticos, a ponto de serem cinza a olho nu. A diferença reside nas variáveis de deposição como, por exemplo, a composição química das fontes gasosas, a pureza do sistema e também, em casos particulares, no pós-processamento das amostras. A superfície da amostra no trabalho de Raytheon foi polida para reduzir a dispersão por efeitos ópticos. Em termos de condutividade térmica, o melhor diamante CVD relatado na literatura, até então, apresentou-a com valor igual a do monocristal [15]. Se o diamante CVD é depositado, entretanto, com maior ênfase na taxa de crescimento do que na qualidade, o que se espera é que esses valores não sejam elevados.

Em termos de propriedades mecânicas, estudos experimentais do módulo de elasticidade em diamante policristalinos CVD já demonstraram valores próximos ao do monocristal de diamante, ou seja, cerca de 1000 GPa [16]. Em suma, a grande maioria das propriedades físico-químicas dos diamantes policristalino CVD são suficientemente próximas as dos monocristais de diamante. É importante ressaltar, no entanto, que nem todos os diamantes CVD são da mesma qualidade, o que torna necessária a avaliação individual de cada amostra diamantífera.

## **2.2 Diamantes CVD**

Filmes de diamante podem ser crescidos a partir de uma fonte de carbono na presença de hidrogênio utilizando a técnica CVD [17]. As fontes de carbono podem ser gases orgânicos como o metano ( $\text{CH}_4$ ), que é o mais usado, ou líquidas como o etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) que se utilizou nesse trabalho.

O etanol tem apresentado algumas vantagens sobre o metano como, por exemplo, na obtenção de diamante com menor quantidade de fase grafítica sobre a superfície, devido à presença do grupo OH na molécula do etanol [18-23]. O radical hidroxila apresenta alto potencial oxidativo, logo, o ataque superficial que promove, auxilia na remoção da fase grafítica (carbono hibridizado  $\text{sp}^2$ ). No processo de produção de diamante CVD as moléculas difundem-se dentro de uma câmara mantida a pressão subatmosférica (geralmente, 0,05 a 0,2 atm). Antes de alcançarem o substrato, essas

moléculas interagem em uma região ativa que, em nosso caso, é mantida pelo filamento quente ( $\sim 2400^{\circ}\text{C}$ ). A temperatura elevada propicia a fragmentação dessas moléculas em radicais e átomos que podem incidir sobre a superfície do substrato. Na superfície, mecanismos de adsorção, difusão, recombinações químicas e dessorção ocorrem. Radicais como o metil podem colidir com núcleos diamantíferos pré-existentes e reagir propiciando o crescimento de núcleos diamantíferos [24].

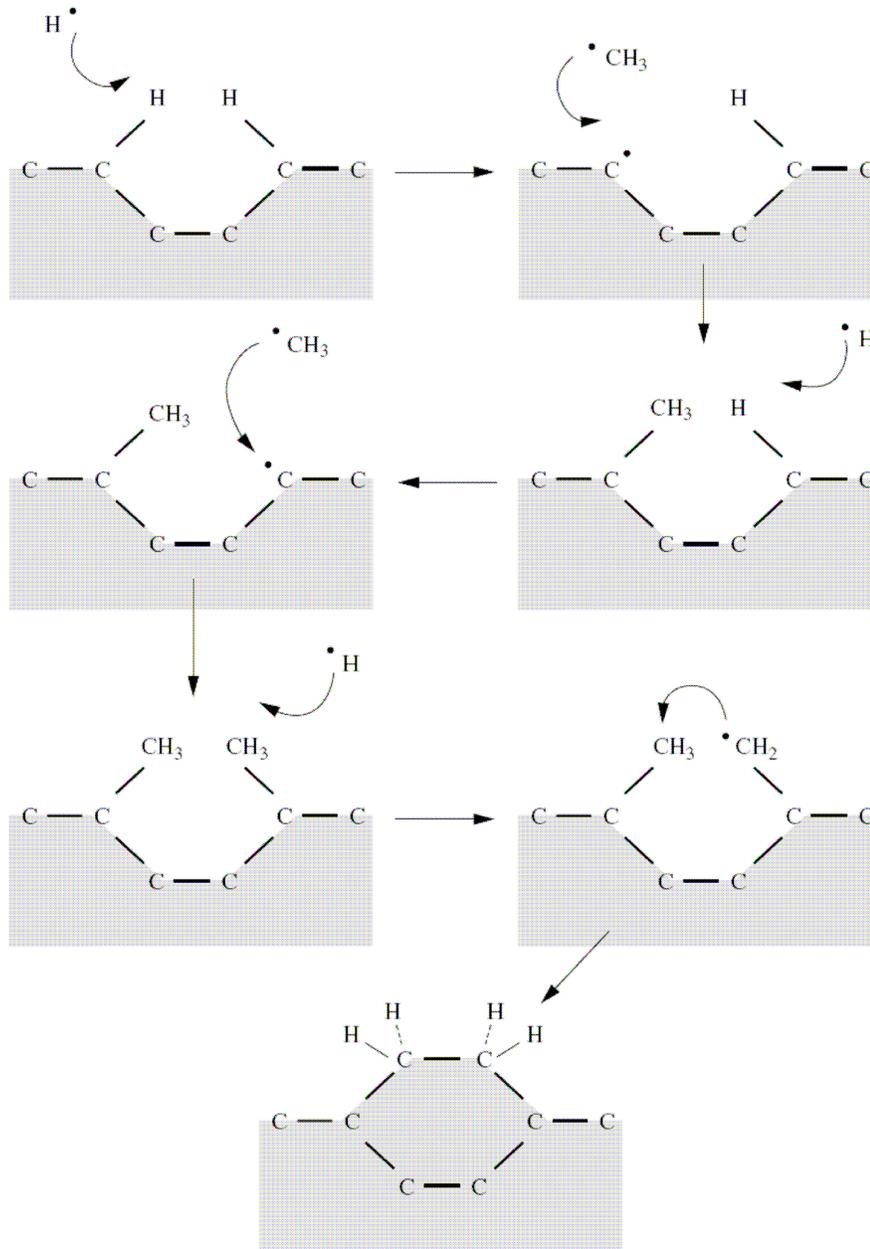


Figura 2.2: Mecanismo sugerido para o crescimento do diamante a partir do metano altamente diluído em hidrogênio, usando a técnica CVD [54].

Atualmente, é consenso na comunidade científica que durante o crescimento, a superfície do diamante está quase totalmente saturada com hidrogênio. Isso limita a adsorção de espécies de hidrocarbonetos (provavelmente  $\text{CH}_3$ ) e também bloqueia regiões de migração dos hidrocarbonetos absorvidos. A figura 2.2 representa, esquematicamente, o mecanismo descrito por Butler e Woodin (1993) para o crescimento do diamante a partir do metano diluído em hidrogênio e sobre uma superfície que contenha diamante semeado [25]. Segundo esses autores, o hidrogênio atômico reage com o metano e ocorre a produção de  $\text{CH}_3$ , que é o precursor primário de crescimento. O hidrogênio atômico reage com o hidrogênio na superfície do substrato e formam-se moléculas de  $\text{H}_2$  criando sítio ativo (processo de remoção de hidrogênio terminal). O destino mais comum para esse sítio é reagir com hidrogênio atômico que se encontra na proximidade, assim, retornando à situação estável anterior. No entanto, ocasionalmente, o radical  $\text{CH}_3$  pode colidir e reagir com a superfície, formando uma rede de carbono (adsorção). Os átomos de hidrogênio são removidos dos grupos metila adsorvidos e formam novos sítios ativos viabilizando futuras adsorções de precursores primários, o que possibilita o contínuo crescimento do filme.

É importante salientar que esse esquema descrito acima é uma tentativa simplista de explicar do processo de crescimento de diamante CVD. Segundo Goodwin & Butler 1997, o mecanismo exato é dependente da fase gasosa, do reator usado e até mesmo a natureza da superfície cristalina do diamante utilizado [26].

### **Processo de nucleação**

Em escala atômica, o processo de nucleação pode seguir os seguintes eventos: (a) átomos, radicais e moléculas colidem com a superfície do substrato e podem ser adsorvidos; (b) parte dessas espécies adsorvidas podem ser dessorvidas de volta à fase gasosa ou difundir ao longo do substrato; átomos podem também difundir dentro do substrato; (c) com o tempo a concentração de espécies adsorvidas aumenta e grupos (núcleos) começam a ser formados através de ligações entre átomos; (d) os grupos aumentam ou diminuem dependendo da estabilidade termoquímica, taxa de agregação de radicais e da difusão existente na superfície do substrato; (e) uma vez alcançado um tamanho crítico, o grupo torna-se termodinamicamente estável e continua crescendo ao agregar novos átomos adsorvidos [2,27].

A presença de defeitos e impurezas na superfície do substrato atua como pontos de captura de espécies difundentes. Na prática, quando um pré-tratamento do substrato é realizado, a nucleação está relacionada aos conjuntos de partículas existentes, aos

defeitos induzidos no substrato e às camadas de estruturas carbônicas. Acredita-se que, as etapas mencionadas descrevem adequadamente o princípio de nucleação do diamante [28,29].

A taxa de crescimento do filme de diamante sobre substratos não diamantíferos lisos e que não recebam tratamento prévio é baixa [30]. A utilização de substratos que não sejam o próprio diamante, ou de materiais que não tenham afinidade química com o diamante, exige um pré-tratamento. Os métodos mais comuns para realizar pré-tratamento sobre a superfície do substrato são: (i) provocar ranhuras e (ii) *semeiar*. As ranhuras são realizadas, freqüentemente, por atrito mecânico entre superfícies, por exemplo. Esses defeitos facilitam a formação de aglomerados de átomos. As semeaduras são, geralmente, realizadas via banho ultra-sônico do substrato em solução volátil com suspensão de diamante em pó (grãos na ordem de 0,01 a 1 $\mu$ m). Quantidades mínimas de partículas de diamante depositadas sobre o substrato atuam como núcleos estáveis, favorecendo o processo de crescimento pela deposição química. Os núcleos têm um papel muito importante no processo de crescimento de filmes diamantíferos, pois com eles, os radicais que difundem pela superfície podem reagir [30].

O crescimento de diamante policristalino a partir da fase gasosa pode ser dividido em cinco estágios: (i) período de incubação; (ii) nucleação tridimensional de cada pequeno cristal na superfície do substrato; (iii) surgimento e crescimento de novos núcleos; (iv) processos de coalescência e facetamento; (v) formação de filme contínuo [2,27,31]. Antes do processo de nucleação começar, deve ser estabelecida condição favorável para o processo de deposição ser realizado com eficiência no reator. Este estágio denominado *período de incubação* leva de alguns minutos a algumas horas. Quando todos os parâmetros encontrarem-se estáveis o reator passa a operar. Pequenos cristais são formados durante o período inicial de nucleação, os quais apresentam, geralmente, geometria aproximadamente esférica. A densidade de núcleos cresce com o decorrer do tempo sendo dependente do material que constitui o substrato e do pré-tratamento. A densidade de núcleos na superfície atinge um valor limite e deixa de aumentar. Cada pequeno cristal cresce e desenvolve facetamento devido à alta taxa de difusão das espécies carbônicas que incidem sobre os núcleos, com os quais reagem e promovem o crescimento. Os cristais crescem e encontram outros cristais sobre a superfície do substrato, até que formem um filme contínuo [2,27,28,31]. Os estágios descritos se sobrepõem, ou seja, acontecem simultaneamente. A figura 2.3 apresenta

imagens de microscopia eletrônica de varredura ilustrando os diferentes estágios de crescimento do filme.

Dentre certas condições de crescimento, o competitivo processo de cristalização individual governa o subsequente crescimento do filme contínuo. Nesses casos, os grãos apresentam crescimento mais acentuado na direção perpendicular ao plano do substrato, encobrindo qualquer outro crescimento vizinho mais lento e forma-se um filme contínuo com uma coluna estrutural bem distinta. Este tipo de crescimento de filme, em que os cristais encobrem com sucesso os cristais vizinhos, tem sido observado em inúmeros materiais depositados a partir da fase de vapor e é denominada *seleção evolucionária* [30].

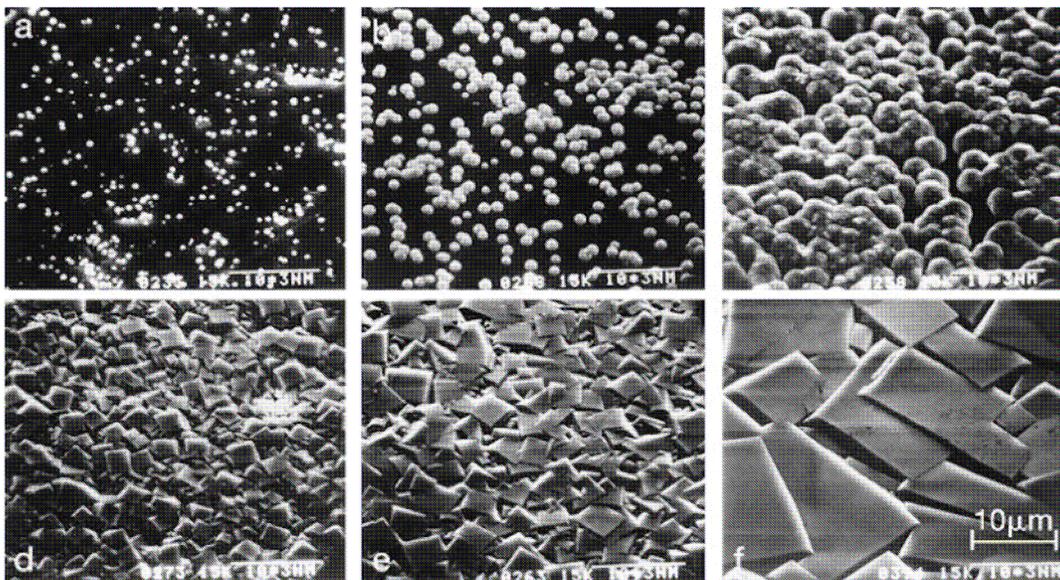


Figura 2.3: Crescimento de diamante em substrato não diamantífero ocorre em diferentes estágios: (a) nucleação de cada pequeno cristal, (b e c) expansão dos núcleos e encontro entre núcleos vizinhos, (d) facetamento e coalescência e, (e e f) competição no crescimento dos cristais na formação de filme contínuo [2].

O processo de nucleação da superfície do substrato pode ser quantificado com duas variáveis: (i) densidade de núcleos por unidade de área  $N_d$  ( $\text{cm}^{-2}$ ) e (ii) taxa de nucleação de novos núcleos surgidos por unidade de área em função do tempo  $N_r$  ( $\text{cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ). A densidade de nucleação é um parâmetro importante para a determinação da espessura final do filme, do tamanho médio dos grãos, da homogeneidade, da adesão ao substrato, da textura e da rugosidade do filme resultante. Quanto maior a densidade de nucleação, geralmente, tanto mais homogênea e lisa será a superfície. A taxa de nucleação está intimamente ligada à eficiência do processo de deposição, entretanto,

alta taxa de nucleação não representa por si só, necessariamente, um processo eficiente [32]. Observa-se que as características de filmes crescidos diferem-se das diamantíferas quando se alteram os parâmetros de crescimento no reator com a intenção de aumentar a taxa de crescimento. Artigos relatam [19,33-37] experiências de crescimento de diamante por processo CVD sobre substratos não diamantíferos como Au, Cu, Si, Mo e W e apresentam que:

(1) a taxa de nucleação de diamante na superfície destes substratos varia de  $10^3$  até  $10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ,

(2) a nucleação de cristais de diamante é observada primeiramente nos defeitos do substrato (ranhuras, contorno dos grãos) indicando que a nucleação do diamante ocorre via mecanismo heterogêneo,

(3) a taxa de nucleação do diamante é relativamente baixa sobre substratos monocristalinos quando comparada a de substratos policristalinos do mesmo material com pré-tratamento idêntico,

(4) a taxa de nucleação diamantífera sobre substratos que tem facilidade para formar carbetos como Si, Mo e W é, geralmente, duas ordens de grandeza maior do que sobre aqueles que não tem facilidade, como Cu e Au.

(5) a taxa de nucleação sobre substratos não diamantíferos decai com o crescimento dos cristais e com a cobertura do substrato.

Algumas propriedades são exigidas de materiais não diamantíferos para que eles sejam bons candidatos a serem utilizados como substrato. Materiais como Si,  $\text{SiO}_2$ , Mo, Ta, W,  $\text{Cr}_x\text{N}_z$ , Cu, Au e aços vêm sendo utilizados para a deposição de filmes diamantíferos com variado grau de dificuldade. Para um material ser utilizado como substrato no processo CVD, é necessário que sua temperatura de fusão ou amolecimento seja superior a  $700^\circ\text{C}$  e o coeficiente de expansão térmico seja o mais próximo possível do diamantífero, isso para viabilizar boa adesão entre as partes. Essa é uma limitação da técnica de deposição química na fase de vapor, embora, seja possível crescer diamante a temperatura menor, porém, com taxa de crescimento menor [38].

### **Morfologia da superfície**

Ao descrever a rede cristalina, é comum se referir às diferentes faces do cristal, utilizando um sistema de coordenadas x, y, z. Para o diamante, três são as mais importantes superfícies de adsorção e de crescimento: a superfície quadrada (100), a triangular (111) e as superfícies menos bem definidas (110). A figura 2.4 apresenta tais superfícies.

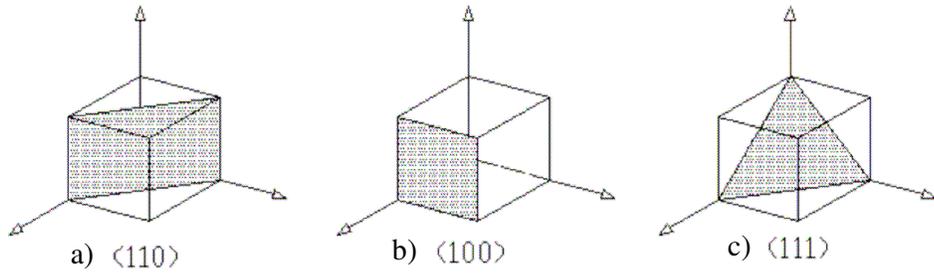


Figura 2.4 : Ilustração dos planos cristalográficos: a) (110), b) (100) e c) (111) [1]

A medida cinética de crescimento do diamante em cada uma dessas três superfícies tem taxas de crescimento que dependem diretamente da temperatura e composição do gás. Estas características cinéticas podem ser manipuladas para controlar a morfologia dos cristais que se que obter. Segundo Wild et al 1994, o parâmetro denominado  $\alpha$  é, muitas vezes, usado para determinar a forma de monocristais [39]. Esse parâmetro é dado por:

$$\alpha = \sqrt{3} \frac{v_{100}}{v_{111}}, \quad (2.1)$$

onde  $v_{100}$  e  $v_{111}$  são as velocidades de crescimento nas direções (100) e (111) respectivamente. Para diamante monocristalinos,  $\alpha = 1$  (cubos),  $\alpha = 3$  (octaedros) e  $1 < \alpha < 3$  (cubo-octaedro). Para filmes diamantíferos policristalinos, o controle do parâmetro  $\alpha$  pode definir a textura dos filmes e o tipo de superfície como foi publicado por Wild et al em 1994 [39].

### Dopagem

A concentração de elétrons intrínsecos na banda de condução do diamante é muito baixa devido à natureza das suas ligações covalentes; o diamante puro é um semicondutor intrínseco de banda proibida larga e, portanto, um ótimo isolante elétrico. Pode-se fabricar, no entanto, dispositivos diamantíferos semicondutores através de técnicas de dopagens via CVD.

O processo de dopagem dos diamantes é, basicamente, *infiltrar* átomos relativamente pequenos (comparados ao átomo de carbono) que possuam afinidade eletrônica com o carbono na rede cristalina do diamante. Os átomos mais utilizados em dopagens CVD são, geralmente, o nitrogênio, o flúor, o enxofre, o argônio, o hélio, o

boro e o fósforo [40]. Os semicondutores dopados com átomos aceitadores e doadores são chamados semicondutores do tipo-p e tipo-n, respectivamente.

Segundo Sampaio [7] a dopagem no diamante pode ser classificada segundo a posição do(s) átomo(s) dopante(s) em (i) substitucional, (ii) intersticial, (iii) intergranular e (iv) superficial. A dopagem substitucional acontece quando átomos de impurezas ocupam posições espaciais dos átomos da rede cristalina: aqueles fazem ligações incompletas ou não com átomos da rede. A dopagem intersticial acontece quando os átomos de impurezas ocupam posições diferentes das dos átomos da rede. Isso pode gerar distorções e/ou vacâncias na rede. A dopagem intergranular acontece quando os átomos de impurezas se localizam entre os grãos do cristal e pode acarretar em mudança de fase. A dopagem superficial ocorre quando as impurezas substituem ou se ligam com os átomos da superfície do cristal.

A condutividade elétrica em filmes diamantíferos policristalinos pode ocorrer de duas maneiras. Essa pode ser entre ou ao redor dos grãos dependendo das impurezas decorrentes do tipo de dopagem feita. A figura 2.5 representa esquematicamente o caminho dos elétrons no diamante dopado.

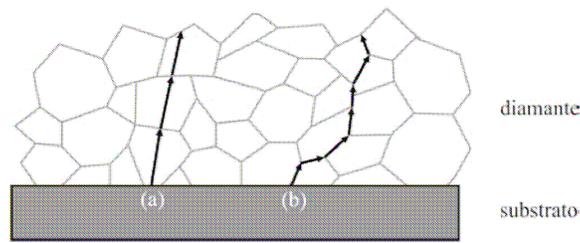


Figura 2.5. Representação esquemática da condutividade nos filmes diamantíferos policristalinos. Há domínio da condutividade pela estrutura cristalina do diamante (a) devido às impurezas dentro dos grãos, (b) pelos portadores nas bordas dos grãos dependendo do tipo de dopagem [9].

Existem muitas maneiras de se produzir diamante CVD dopado. Soluções químicas específicas podem ser misturadas aos gases de alimentação ou atuarem em pós-tratamento via radiações eletromagnéticas [41]. De maneira geral, a dopagem de filmes tem a finalidade de mudar algumas propriedades físico-químicas deles. Essas mudanças propiciam novas possibilidades de aplicação do diamante sintetizado através da tecnologia CVD.

### 2.3 Técnicas de caracterização

O desenvolvimento de novos materiais em geral tem exigido informações detalhadas da morfologia e composição das amostras. A avaliação dessas características

é muito importante, já que ajuda a tecer correlações entre microestrutura, defeitos e outras propriedades; assim como prever as propriedades do material quando essas correlações são estabelecidas [42].

Duas são as técnicas que têm sido, de uma maneira geral, mais utilizadas para a caracterização de diamantes CVD: a microscopia eletrônica de varredura para análise da morfologia e a espectroscopia de espalhamento Raman para identificar as ligações químicas que constituem o material.

### **Microscopia eletrônica de varredura (Scanning Electron Microscopy-SEM)**

Na microscopia eletrônica de varredura a amostra é irradiada por um feixe de elétrons altamente colimado. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície, uma série de radiações é emitida, *i.e.*: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raio-X característico, elétrons Auger, fótons etc [43]. Os sinais de maior interesse para a técnica SEM são provenientes dos elétrons secundários e dos retroespalhados. Os elétrons secundários possibilitam a obtenção de imagens da morfologia e topografia da superfície da amostra em alta resolução, já os elétrons retroespalhados são mais indicados para estudos da variação de composição [42-44].

#### **Descrição geral do microscópio**

Conforme pode ser visto na figura 2.6, o microscópio eletrônico de varredura é constituído, basicamente, de: (i) uma coluna óptico-eletrônica; (ii) uma unidade de varredura; (iii) uma câmara de amostras; (iv) um sistema de detecção; (v) um sistema de visualização e armazenamento da imagem [42-45].

Na coluna optoeletrônica localizam-se o canhão de elétrons, que gera os elétrons primários com energia e em quantidade suficiente para promoverem a excitação da amostra; as lentes condensadoras, as quais colimam o feixe de elétrons primários; as bobinas eletromagnéticas, que promovem a deflexão do feixe de elétrons primários no sentido horizontal (varredura) e vertical (focalização) sobre uma dada região da amostra; as bobinas eletromagnéticas, as quais fazem as correções de astigmatismo [44].

A figura 2.7 apresenta a imagem de uma superfície diamantífera microcristalina obtida através de um microscópio eletrônico de varredura. A imagem é uma pequena região da amostra ampliada cinco mil vezes. Observam-se os grãos com riqueza de detalhes.

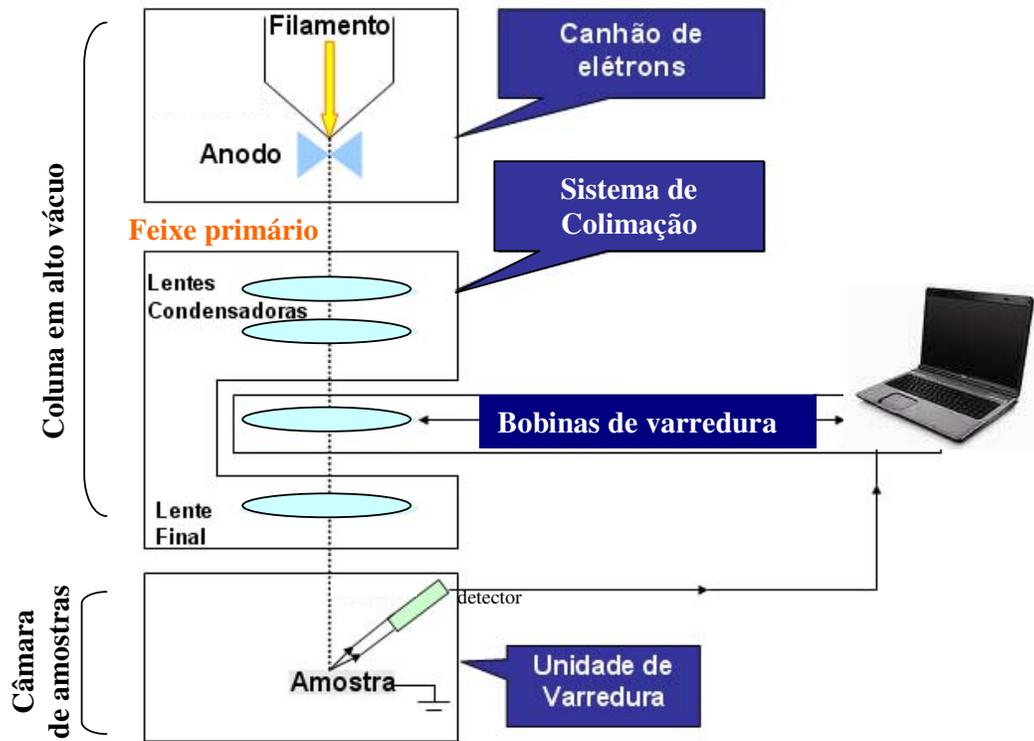


Figura 2.6: Esquema do microscópio eletrônico de varredura.

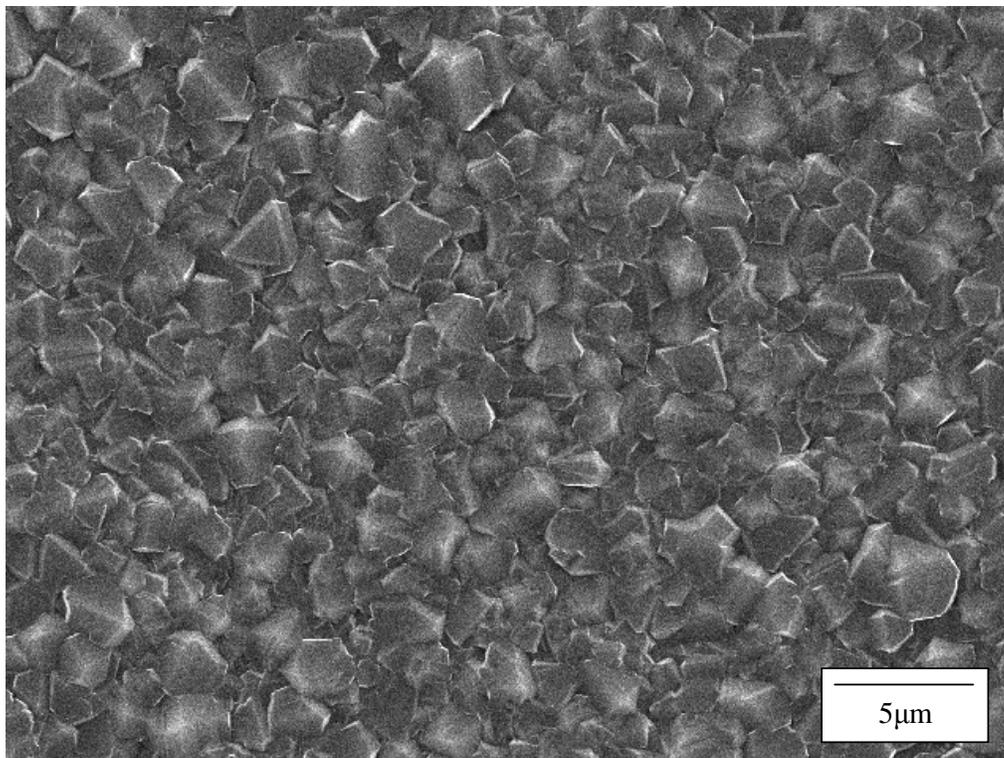


Figura 2.7: Imagem de uma superfície diamantífera microcristalina obtida através de um microscópio eletrônico de varredura.

## *Espectroscopia de espalhamento Raman*

### *Introdução*

Em 1928, Chandrasekhra Venkata Raman relatou um efeito que ostenta o seu nome. O efeito Raman revelou que a incidência de fótons sobre uma superfície provoca, dependendo da frequência desta radiação e das características de ressonância das moléculas do material, a emissão de novos fótons [46]. Raman em seus experimentos utilizou luz solar como fonte de alimentação, um telescópio como coletor e os olhos dele como detectores [47]. A instrumentação simples disponível na época tornou extremamente notável o efeito detectado [48].

### *Efeito Raman* [49]

De acordo com a mecânica quântica, se uma molécula interagir com um campo eletromagnético, uma transferência de energia ( $\Delta E$ ) do campo para a molécula pode ocorrer se as condições de frequência de Bohr forem satisfeitas. Da equação de Planck temos [50]:

$$\Delta E = h\nu = h(c/\lambda) = hc\nu^* \quad (2.2)$$

Nesta equação,  $\Delta E$  é a diferença de energia entre dois estados quantizados,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\nu$  é a frequência da onda (diretamente proporcional à energia de transição) e  $\nu^*$  é igual a  $(1/\lambda)$ . Supondo que seja  $\Delta E = E_2 - E_1$ , onde  $E_2$  é a energia do estado excitado  $E_1$  do estado inicial das moléculas, então, elas absorvem  $\Delta E$  quando são excitadas do estado inicial de energia  $E_1$  para  $E_2$  e podem emitir essa energia  $\Delta E$  (vide figura 2.8) de várias maneiras, inclusive na forma de fótons, os quais são utilizados na técnica de espalhamento Raman.

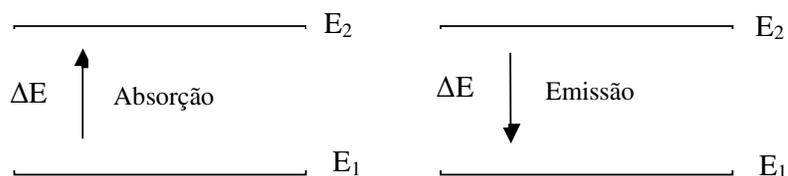


Figura 2.8: Representação esquemática da absorção e emissão de energia por moléculas que interagem com uma radiação luminosa [49].

Como  $h$  e  $c$  são constantes, assim, para  $\nu^*=1 \text{ cm}^{-1}$  teremos  $\Delta E = 1,24 \times 10^{-4}$  (eV/molécula). A intensidade de  $\Delta E$  é diretamente dependente da origem da região de transição. No espectro Raman esta região aparece entre  $10^4 - 10^2 \text{ cm}^{-1}$  devido à vibração do núcleo constituinte da molécula. Os espectros Raman estão intimamente relacionados com a transição eletrônica e os estados vibracionais das moléculas do material caracterizado. Isso permite que um mesmo elemento químico em diferentes estruturas alotrópicas apresente picos Raman em posições e intensidades distintas. Nessa técnica, a amostra é irradiada por laser monocromático que pode estar na faixa de frequência do ultravioleta, visível ou infravermelho e a radiação espalhada é, geralmente, coletada na direção perpendicular à incidência da fonte luminosa.

A radiação espalhada é constituída de dois tipos: (i) espalhamento *Rayleigh* que é bem intenso e tem a mesma frequência da fonte luminosa incidente ( $\nu_o$ ) e (ii) espalhamento Raman que é de baixa intensidade ( $\sim 10^{-5}$  da intensidade da fonte) e apresenta frequências ( $\nu_o \pm \nu_m$ ), onde  $\nu_m$  é a frequência vibracional das moléculas. Os picos em ( $\nu_o - \nu_m$ ) e ( $\nu_o + \nu_m$ ) são denominados de espalhamentos *Stokes* e *anti-Stokes*, respectivamente. Na espectroscopia Raman, mede-se a frequência vibracional ( $\nu_m$ ) como um deslocamento em relação à frequência incidente ( $\nu_o$ ) como esquematizado na figura 2.9.

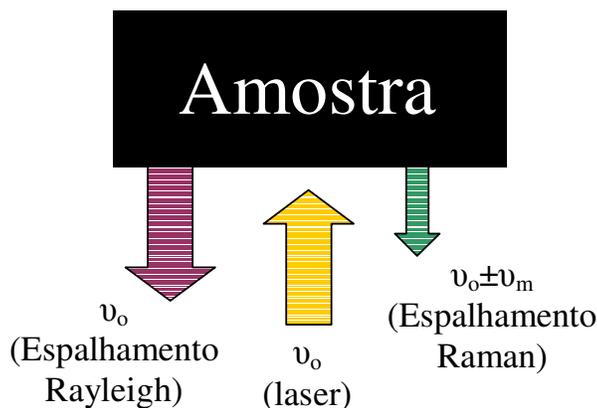


Figura 2.9: Representação esquemática do mecanismo Raman

Na figura 2.10 estão apresentadas diversas transições que podem ser observadas em espectroscopia, incluindo o efeito Raman, em termos de um simples sistema diatômico de níveis de energia. Em espectroscopia de infravermelho (IR), pode-se observar a transição  $\nu=0 \rightarrow 1$  no estado eletrônico inicial em uma amostra. Na

espectroscopia Raman, a linha de excitação ( $\nu_0$ ) é escolhida em nível bem abaixo do primeiro estado eletrônico excitado. Uma linha de referência indica um estado virtual para distinguí-lo do estado real excitado. A população de moléculas no estado  $v=0$  é muito maior do que em  $v=1$  (segundo a lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann). Com isso, em considerando as condições normais, as linhas Stokes (S) são mais intensas do que as anti-Stokes (A). Como ambos os espalhamentos fornecem a mesma informação, é normal medir apenas o lado Stokes do espectro. Como exemplo, a figura 2.11 apresenta o espectro Raman do  $\text{CCl}_4$  (O espectro Raman é expresso como um gráfico de intensidade vs. deslocamento Raman). O espectro de ressonância Raman (RR) ocorre quando a linha de excitação escolhida intercepta a margem do estado eletrônico de excitação. Nos líquidos e sólidos os níveis vibracionais produzem mais facilmente o contínuo [49]. No estado gasoso, o contínuo existe acima de uma série de níveis discretos. As excitações de contínuos produzem espectros RR que se mostram extremamente fortes alcançando a banda Raman originada dessa transição eletrônica em particular.

A ressonância de fluorescência (RF) ocorre quando a molécula é excitada para um nível discreto de energia do estado excitado. Isso é observado para moléculas gasosas como  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ . Finalmente, os espectros de fluorescência são observados quando o estado excitado das moléculas decai para o mais baixo nível vibracional devido à baixa transmissão de radiação e assim emitem radiação como mostrado na figura 2.10. O tempo de vida ( $t$ ) do estado excitado em RR é muito pequeno ( $\sim 10^{-14}$  s) enquanto o ( $t$ ) em RF é muito maior ( $\sim 10^{-8}$  a  $10^{-5}$  s).

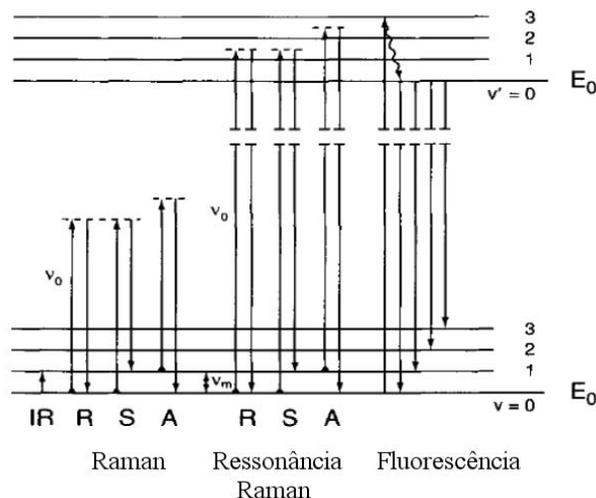


Figura 2.10: Comparação dos níveis de energia para o Raman normal e o espectro ressonante mostrando os tres tipos de espalhamentos Raman: (R) Rayleigh, (S) Stokes e (A) Anti-Stokes [49]

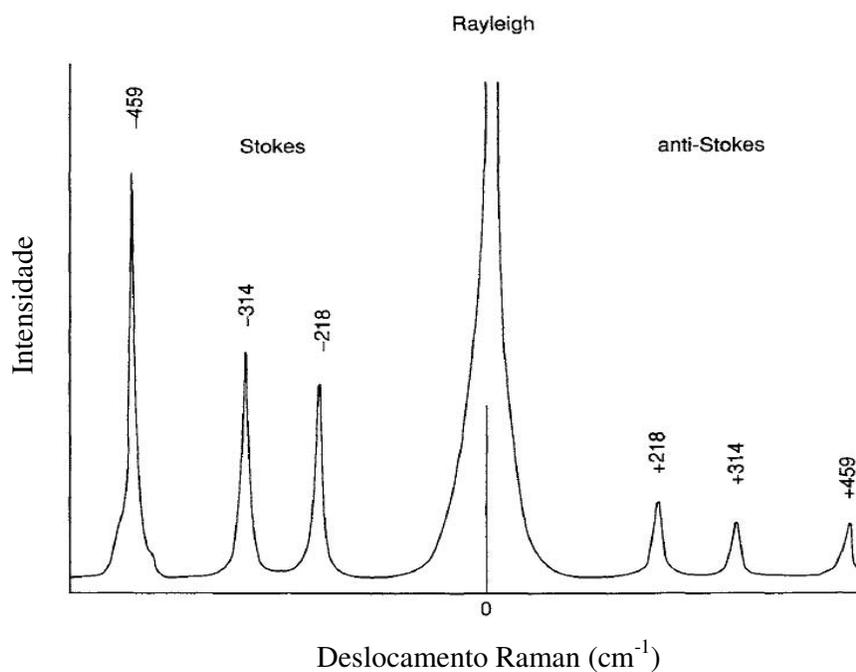


Figura 2.11: Espectro Raman do CCl<sub>4</sub> (linha de excitação 488,8nm) [49].

**Princípio de funcionamento do espectrômetro Raman.**

Os principais componentes de um espectrômetro de espalhamento Raman podem ser identificados na figura 2.12. A fonte de excitação laser incide na amostra após passar pelo sistema óptico do espectrômetro e pelo microscópio óptico podendo sua intensidade ser controlada. A luz espalhada é coletada por uma lente do microscópio e dirigida ao monocromador pelo coletor. A radiação Raman é separada e enviada para o sistema de detecção CCD de fótons. A seguir, os dados são enviados para processamento em um microcomputador e visualizados em tela do monitor [50].

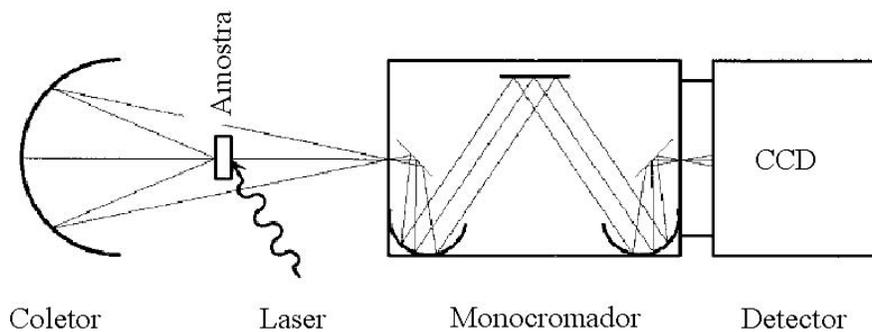


Figura 2.12: Representação esquemática do espectrômetro Raman [54]

### Aplicação

Espectroscopia de espalhamento Raman é, atualmente, a técnica mais utilizada para caracterizar filmes diamantíferos preparados por métodos de deposição de vapor química devido ao que pode ser chamado de *assinatura espectroscópica* [51-53]. Com esta técnica podem-se obter espectros bem definidos para diferentes compostos carbônicos como o diamante, a grafite, carbono vítreo ou amorfo e DLC. Ela é usada, também, para determinar a pureza e perfeição da fase cristalina apresentando as posições e larguras máximas dos picos.

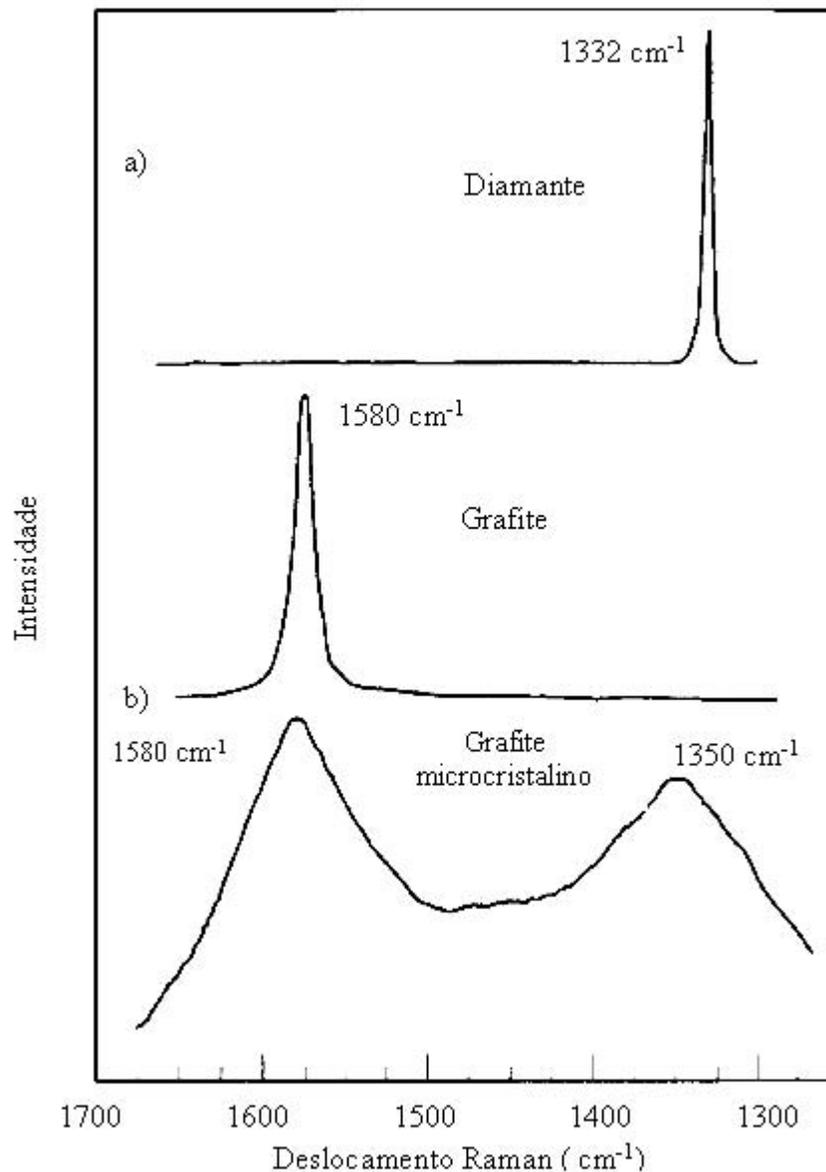


Figura 2.13: Os espectros Raman de diferentes estruturas carbônicas decorrentes de hibridização (a)  $\text{sp}^3$  e (b)  $\text{sp}^2$  [54].

Os espectros Raman das diferentes ligações carbônicas, hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ , são ilustrados na figura 2.13. Os espectros de diamante microcristalino exibem picos intensos que estão centrados entre  $1331$  e  $1335\text{ cm}^{-1}$  (em temperatura ambiente), com uma largura do pico menor que  $7.5\text{ cm}^{-1}$ , enquanto a grafite apresenta uma banda centrada entre  $1565$  a  $1585\text{ cm}^{-1}$  [2,51-54].

Pequenas variações nas posições dos picos podem estar relacionadas ao stress interno, stress termoelástico, efeitos térmicos em geral e a densidade de defeitos no cristal, assim como ao tamanho do grão. Para grafite microcristalina um forte pico característico aparece em  $1350\text{ cm}^{-1}$  e o  $1580\text{ cm}^{-1}$  (bandas D e G, respectivamente). O pico em  $1350\text{ cm}^{-1}$  tem sido identificado como um modo vibracional que ocorre na fronteira da zona de Brillouin [2,53,54].

O efeito Raman é mais perceptível às moléculas que apresentam ligações covalentes do tipo  $C\equiv C$ ,  $C=C$ ,  $P=S$ ,  $S-S$  e  $C-S$  [54].

## 2.4 Aplicações dos filmes diamantíferos

As propriedades físico-químicas dos diamantes sintéticos CVD são muito similares as dos diamantes naturais salvo algumas exceções. Antes da era dos diamantes CVD, pesquisas utilizando diamantes não pareciam interessantes por dois fatores: (i) o diamante era encarado como um material exótico de acessibilidade baixa e de produção sintética difícil por requerer alta temperatura e pressão; (ii) o diamante livre de impurezas é um isolante elétrico, assim sendo incapaz de conduzir eletricidade e por isso inadequado à eletrônica em geral [40,55]. A situação mudou, significativamente, com o aprimoramento da técnica CVD para produção de filmes finos de diamante semicondutor [55]. Atuais e potenciais aplicações dos filmes diamantíferos CVD são apresentadas nesta secção.

Na eletroquímica o diamante foi introduzido há poucas décadas e o número de publicações sobre isso vem crescendo muito nos últimos anos. Em 2007 foram publicados em torno de 258 trabalhos em revistas respeitadas internacionalmente [56]. Este número demonstra que o uso de diamante eletroquimicamente condutor como um material eletródico é, atualmente, bem estabelecido. Outros materiais carbônicos já foram empregados (grafite, carbono vítreo, grafite pirolítico, fibra de carbono, etc.) em estudos eletroquímicos, no entanto, sem impactos significativos. [17]. Devido à

extraordinária estabilidade química, o diamante continua sendo um excelente candidato a ser utilizado como eletrodos com ampla faixa de aplicações em eletroquímica [57,58].

Segundo Canizares et al [59] a eletrólise utilizando anodos de diamante dopado com boro é uma técnica eficiente no tratamento de águas contaminadas, uma vez que é possível decompor, indiretamente, poluentes orgânicos e inorgânicos, ou adsorver os poluentes na superfície do eletrodo e devido a isso, oxidá-los diretamente. Nessa técnica, a energia elétrica é, geralmente, utilizada para controlar as reações químicas na superfície de eletrodos BDD (do inglês: Boron-Doped Diamond) e assim, produzir, em solução aquosa, oxidantes extremamente fortes, tais como oxigênio, ozônio, radical hidroxila e peróxido de hidrogênio [17,60].

O desenvolvimento de novos materiais para a produção de implantes ortopédicos tem sido de busca constante, devido ao aumento de aplicações clínicas e a necessidade de se alcançar maior durabilidade, diminuindo assim as cirurgias de revisão. Ensaios “in vitro” e “in vivo” foram realizados avaliando a biocompatibilidade do diamante microestruturado e nanoestruturados. Nesses estudos foram implantados pequenos tubos diamantíferos em defeitos ósseos provocados em ratos da linhagem Wistar e foi concluído que ambos os tipos de estruturação do diamante mostraram-se biocompatíveis, sendo que o diamante nanoestruturado proporcionou excelente adesão e recobrimento por tecido neoformado sobre a sua superfície [61].

O diamante pode ser utilizado para a produção de novos LEDs (LED é uma sigla derivada do inglês, Light Emitting Diode). O LED é um diodo semicondutor (junção P-N) que quando devidamente estimulado emite luz visível. A base de diamante, esses componentes emitem luz branca de alta luminosidade, o que possibilitaria a fabricação de lâmpadas para a iluminação de ambientes. As vantagens desse tipo de iluminação estariam presentes no baixo consumo de 0,3 a 2,5W (30 a 40 vezes menor do que lâmpadas halógenas, dicróicas, bipinos, AR70 etc.), na vida útil do LED cerca de 50 vezes maior em comparação com lâmpadas que desempenham a mesma atividade atualmente (100.000 horas = 11 anos) e sem emissão de raios na frequência do ultravioleta e infravermelho [62].

Os diamantes sintéticos vêm sendo aplicados na indústria principalmente como ferramentas de corte, trituração, moagem, perfuração, camada antiatrito para junções em motores automotivos e aeronáuticos, e protetor de superfícies em ambientes agressivos [63]. Segundo Baranauskas [64] a aplicação dos diamantes sintéticos poderá se estender

à confecção de sensores ópticos e de temperatura, dissipadores de calor, micro-chips, dentre outros.

A concepção do computador quântico é alvo de estudos por grupos de pesquisa de ponta objetivando construir um instrumento capaz de efetuar cálculos matemáticos que levariam tempos impraticáveis para os computadores atuais. A chave para a fabricação desse revolucionário computador está na construção do bloco mais básico da computação: o bit. No caso da computação quântica, os bits são denominados de qubits. Os físicos da Universidade de Harvard, Estados Unidos, descobriram que o qubit ideal já existiria e poderia ser encontrado no interior do diamante [65].

O custo por quilate (200mg) da produção de diamante CVD tem caído nos últimos anos com o desenvolvimento de sistemas de deposição mais eficientes [2]. O capital associado ao custo de produção de um sistema de deposição é, ainda, um sério limitante. Essa consideração econômica cria barreiras à introdução de diamantes CVD em novos projetos. O aprimoramento dos sistemas de deposição é um aspecto vital para futuras aplicações de diamante CVD. Uma vez reduzido o custo de produção do diamante CVD a valores mais atraentes, certamente, esse material terá um futuro ainda mais brilhante [2,64].

## 2.5 Referências

- [1]M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, New York, (1954).
- [2]J. Asmussen, D.R. Reinhard. *Diamond films handbook*. Materials science, (2002).
- [3]H.J. Ceragioli. *Influência de gases nobres no crescimento de diamante e de nanoestruturas de carbono pelo método de deposição química a partir da fase vapor (CVD)*. Tese de Doutorado, Unicamp, (2001).
- [4]J.E. Field, *The Properties of Diamond*, Academic Press, Oxford, (1979).
- [5]N. Savvides, J. Bell. *Hardness and elastic modulus of diamond and diamond-like carbon films*. *Thin solid films*. 289-292, (1993).
- [6]A.T. Collins, in *Properties and Growth of Diamond*. 162, (1990).
- [7]M.A. Sampaio, *Contribuições ao desenvolvimento de filmes de diamante microcristalino dopados com enxofre*. Dissertação de mestrado, Unicamp, (2007).
- [8]De Beers Industrial Diamond Division. *Properties of Diamond*.
- [9]M. Roos, *Investigação de emissão por campo de diamante policristalino dopado com boro e desenvolvimento de um novo sistema de UHV para medições de qualidade superior*, dissertação de mestrado, Unicamp, (2007).

- [10]A. Deneuille, E. Gheeraert. Quality, doping, electronic and electrochemical applications of diamond. *Science technique et applications*. 427, (2001).
- [11]D.C. Harris. Development of Chemical-Vapor Deposited Diamond for Infrared Optical Applications. Status Report and Summary of Properties. Naval Air Warfare Center Weapons Division, China Lake, CA, Report NAWCWPNS TP 8210, (1994).
- [12]R.M. Chrenko, H.M. Strong. Physical Properties of Diamond. General Electric Technical Information Series, Report No. 75CRD089, (1975).
- [13]C.L. Chen, Q. W. Chen. Recent development in diamond synthesis. *International journal of modern physics b*. 309-326, (2008).
- [14]B.V. Spitzyn, B.V. Derjaguin. In: LL Bouilov, ed. Problems of Physics and Technology of Wide-Gap Semiconductors. Leningrad: Akad Nauk SSSR, 22, (1979).
- [15]W.D. Autery, G. S. Tyber, D. B Christian. Lens forming apparatus for forming infrared glass lenses for infrared imaging includes first and second mold halves with respective face forming interface that defines lens-shaped cavity. Patent Number(s): US2004206121-A1; WO2004092083-A1; EP1636143-A1, (1987).
- [16]E. Kohn, et al. Prospects of diamond devices. *Journal of physics d-applied physics*. R77-R85, (2001).
- [17]R. Teófilo. Métodos quimiométricos em estudos eletroquímicos de fenôis sobre filmes de diamante dopado com boro. Tese de Doutorado, Unicamp, (2007).
- [18]B.B. Li, V. Baranauskas, A. Peterlevitz, D.C. Chang, I. Doi, V.J. Trava-Airoldi, E.J. Corat. Annealing-induced enhancement in the activation energy of heavily boron-doped polycrystalline diamond. *Diamond related materials*. 1259-1262, (1998).
- [19]R. Teófilo, H.J. Ceragioli, A. Peterlevitz, L.M. da Silva, F.S. Damos, M.M.C. Ferreira, V. Baranauskas, L.T. Kubota. Improvement of the electrochemical proprieties of “as-grow” boron-doped polycrystalline diamond electrodes deposited on tungsten wires using ethanol. *Journal solid state electrochemical*. 1449-1457, (2007).
- [20]E.N. Farabaugh, L. Robins, A. Feldman, C.E. Johnson. Growth and oxidation of boron-doped diamond films. *JOURNAL MATERIALS RESEARCH*. 1448-1454, (1995).
- [21]V. Baranauskas, H.J. Ceragioli, A. Peterlevitz, M.C. Tosin, S.F. Duran. Effects of argon dilution of an ethanol/hydrogen gas feed on the growth of diamond by hot-filament chemical vapor deposition. *Thin solid films*. 303-308, (2000).
- [22]V. Baranauskas, A. Peterlevitz, H.J. Ceragioli, L.T. Kubota, R.F. Teófilo. Processo de fabricação de eletrodos de diamante dopado para eletroquímica. INPI, PI0600897-6, (2006).
- [23]V. Baranauskas, H.J. Ceragioli, A. Peterlevitz. Growth of self-supported diamond tubes in the hot-filament chemical vapor deposition system. *Diamond related materials*. 346-349, (2003).
- [24]R. Teófilo. Métodos quimiométricos em estudos eletroquímicos de fenôis sobre filmes de diamante dopado com boro. Tese de Doutorado, Unicamp, (2007).

- [25]J.E.Butler, R.L. Woodin. Thin-film diamond growth mechanisms. Philos trans. The royal society london. 209-224 (1993).
- [26]G.D. Goodwin, J.E.Butler. Handbook of industrial diamonds and diamonds films. New York, (2006).
- [27]S.T. Lee, Z. Lin, X. Jiang. CVD diamond films: nucleation and growth. Materials science and engineering. 123-154, (1999).
- [28]V. R. Siqueira. Estudo da Formação do Hidrogênio Atômico no filamento do reator HFCVD. Dissertação de mestrado, INPE, (2005).
- [29]B.V. Spitzyn, L.L. Bouilov, B.V. Derjaguin. Journal Crystal Growth. 219, (1981).
- [30]R.A. Bauer, N.M. Sbrockey, W.E. Brower Jr. Journal Materials Research. 2858, (1993).
- [31]C. Trevor, D. Cherns, P. Southworth. TEM studies of the nucleation of CVD diamond on silicon. Proceedings of Institute of Physics Electron Microscopy and Analysis Group Conference, Bristol, UK. 275, (1991).
- [32]A. van der Drift. Philips Res Rep. 267, (1967).
- [33]B.R. Stoner, B.E. Williams, S.D. Wolter, K Nishimura, JT Glass. Journal Materials Research. 257, (1992).
- [34]C.K. Kao, J.K. Yan, L. Chang, et al Diamond deposition on Au/amorphous Si thin films. Diamond and related materials. 585-589, (2004).
- [35]Y.F. Huang, H.N. Xiao, Z.B. Ma, et al Effects of Cu and Cu/Ti interlayer on adhesion of diamond film. Surface & coatings technology. 180-184, (2007).
- [36]H. Li, M. Gowri, J.J. Schenner, et al Bias enhanced diamond nucleation on Mo and CrN coated stainless steel substrates in a HFCVD reactor. Diamond and related materials. 1918-1923, (2007).
- [37]B.S. Park, Y.J. Baik. Nucleation enhancement behavior of diamond on Si substrate according to surface treatment materials. Diamond and related materials. 1716-1721, (1997).
- [38]E.J. Corat, D.G. Goodwin. Journal applied physics. 2021, (1993).
- [39]C.Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Muller-Sebert. Diamond and related materials. 373, (1994).
- [40]T. Miyazaki, H. Kato, S.G. Ri. Energetics of dopant atoms in subsurface positions of diamond semiconductor. Superlattices and microstructures. 574-579, (2006).
- [41]X. Blase, C. Adessi, D. Connetable. Role of the dopant in the superconductivity of diamond. Physical review letters. (2004)
- [42]P.R.Thornton. Scanning Electron Microscopy - Applications to materials and device science, (1968).
- [43]A.M. Maliska. Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise. UFSC
- [44]L. Reimer. Scanning Electron Microscopy - Physics of Image Formation and Microanalysis. (1985).

- [45]F. Chavez. Microscópio eletrônico de varredura SEM. Seminário para o curso técnicas para caracterização em microeletrônica. (1991).
- [46]J. R. Ferraro, K. Nakamoto, Introductory Raman Spectroscopy, Academic Press. (1994).
- [47]C.V. Raman, K.S. Krishnan, A New Type of Secondary Radiation, Nature. 121, (1928).
- [48]A. Anderson, The Raman effect, Marcel Dekker, New York, (1971).
- [49]J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown. Introductory Raman Spectroscopy. Academic press. (2003)
- [50]D. J. Gardiner, P. R. Graves, Practical Raman Spectroscopy. (1989).
- [51]M. Koos, M. Veres, S. Toth, M. Fule. Raman spectroscopy of CVD carbon thin films excited by near-infrared light. Carbon: the future material for advanced technology applications. 423-445, (2006).
- [52]MG Donato. Spectroscopic investigation of homoepitaxial CVD diamond for detection applications. Diamond and related materials. 372-376, (2008).
- [53]S. Sciortino. Growth, characterization and properties of CVD diamond films for applications as radiation detectors. Rivista del nuovo. 1-89, (1999).
- [54]P.W.May, Diamond thin films: a 21st-century material, The royal society london. 473-495, (2000).
- [55]Y. V. Pleskov. Synthetic diamond in electrochemistry. Uspekhi khimii 416-429, (1999).
- [56]Pesquisa feita pelo autor no site isiknowledge.com 05/Agosto/2008.
- [57]M. Panizza, G. Cerisola. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. Electrochimica acta. 191-199 (2005)
- [58]R.G. Compton, J.S. Foord, F. Marken. Electroanalysis at diamond-like and doped-diamond electrodes. Electroanalysis. 1349-1363 (2003)
- [59]P. Canizares et al The role of the characteristics of p-Si BDD anodes on the efficiency of wastewater electro-oxidation processes. Electrochemical and solid state letters. E15-E19 2008
- [60]E. Weiss et al Electrochemical synthesis of peroxomonophosphate using boron-doped diamond anodes. Journal of applied electrochemistry. 93-100, (2008).
- [61]A. Rodrigues, Ana; Avaliação da biocompatibilidade de Diamantes Microestruturado e Nanoestruturado: Ensaio “in vitro” e “in vivo”; dissertação de mestrado, Unicamp, (2006)
- [62]C. Sung. Method for making semiconductor-on-diamond device e.g. LED involves depositing adynamic diamond layer on semiconductor layer opposite semiconductor substrate and coupling support substrate to adynamic diamond layer. Patent Number(s): US2008096309-A1; WO2008063337-A2
- [63]B M de leeuw-morrison et al Polycrystalline diamond composite abrasive material used in e.g. cutting, milling, grinding, drilling applications, has separate tungsten carbide particulate phase in excess of 0.05 volume-percentage but not greater than 2 volume-percentage. WO2008053431-A1

[64]V. Baranauskas. “O futuro brilhante dos diamantes sintéticos”, *Ciência hoje*. 40-46 (2000).

[65]M.V.G. Dutt. Quantum Register Based on Individual Electronic and Nuclear Spin Qubits in Diamond, *Science*. (2007).

### CAPÍTULO III: Reatores HFCVD

Os primeiros relatos de diamante CVD crescido através de um sistema de deposição química assistida por filamento quente foram publicados por Matsumoto et al [1,2] no início dos anos 1980. Na época, um filamento de tungstênio foi utilizado como fonte de ativação das moléculas e para o aquecimento do substrato sendo auxiliado por um forno externo. Desde aqueles trabalhos, o número de publicações sobre o tema foi crescente e alcançou valores notáveis, o que demonstra o crescente interesse da comunidade científica sobre o assunto. A figura 3.1 apresenta um levantamento feito sobre o número de publicações que feitas utilizando reatores HFCVD e termo-assistidos em cada ano depois dos anos 1982 até os dias atuais (meados de 2008) [3].

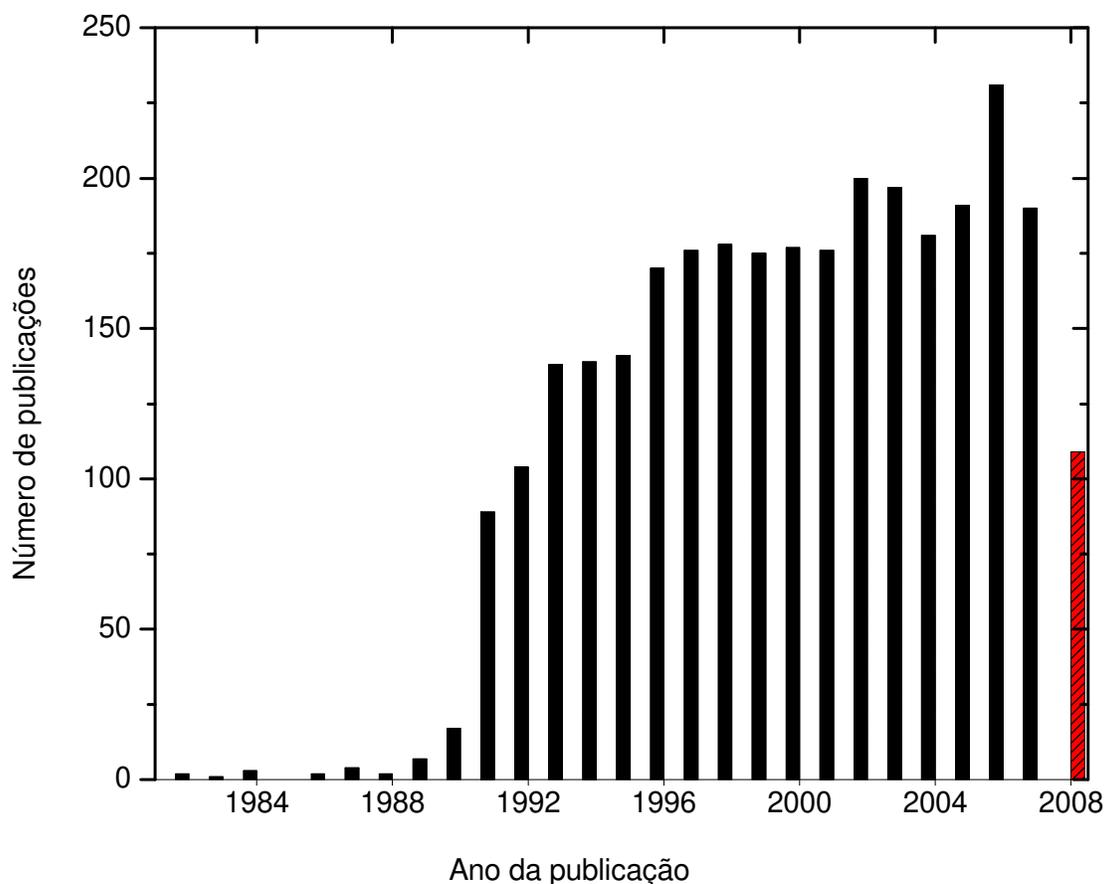


Figura 3.1: Gráfico que apresenta o número de publicações realizadas com reatores HFCVD para crescimento de diamante desde os anos 1982 até meados de 2008

### **Descrição geral**

Há muitos tipos de sistemas de deposição para a produção de diamante, os quais são capazes de produzir diamante em condições metaestáveis. Todos os sistemas de deposição por CVD partilham, basicamente, do mesmo princípio de funcionamento: requerem alimentação por fluxo contínuo de moléculas que contenham carbono em sua estrutura. Estas moléculas estão, usualmente, no estado gasoso e fluem, geralmente, com hidrogênio molecular.

### **Fonte de ativação**

Uma fonte de ativação energética é utilizada pelo sistema com dois propósitos principais: (i) dissociar as moléculas precursoras em radicais para que reajam sobre a superfície do substrato e (ii) dissociar as moléculas de hidrogênio em átomos. A fonte de ativação em reatores HFCVD é o filamento alimentado por corrente alternada ou contínua, o qual produz energia térmica [4,5].

Para um material ser um bom candidato à utilização como filamento nesses sistemas, ele deve ter algumas propriedades importantes como: (1) alta temperatura de fusão, (2) resistência ao ataque do hidrogênio atômico e (3) estabilidade mecânica na temperatura necessária para a dissociação das moléculas [4-10]. Até os dias atuais, os mais bem sucedidos materiais empregados vêm sendo o W [6-9], Re [7] e Ta [8-10]. Filamentos como W e Ta requerem um processo de carbonização para serem utilizados efetivamente na deposição de diamante, por que eles são bons formadores de carbetos e o processo de carbonização ajuda a estabilizar mecânica e eletricamente o filamento. A presença de impurezas metálicas provenientes da evaporação dos filamentos em filmes diamantíferos depositados por processo HFCVD, no entanto, tem sido relatada na literatura [11].

O papel principal do filamento é promover a dissociação das moléculas de hidrogênio em átomos. Em temperaturas superiores a 1800°C, o hidrogênio sofre reação de dissociação térmica:



Na equação 3.1 pode-se observar que a reação é endotérmica na direção da dissociação. O hidrogênio atômico é fundamental para o crescimento de diamante CVD. O filamento também participa da decomposição das espécies de compostos orgânicos, mas de maneira mais indireta do que na produção de hidrogênio atômico [11].

O hidrogênio atômico (H) pode reagir com os compostos orgânicos gasosos, freqüentemente o metano (CH<sub>4</sub>), para produzir radicais como o metil (CH<sub>3</sub>) [12]:



O radical metil, provavelmente a espécie mais ativa no crescimento de diamante, também pode ser produzido através de reações do hidrogênio atômico com outras moléculas orgânicas como, por exemplo, o acetileno ou etanol. O hidrogênio atômico tem outras duas funções primordiais: (i) favorecer a formação de ligações sp<sup>3</sup> entre átomos de carbono e, portanto, propiciar a deposição de estruturas diamantíferas sobre o substrato e (ii) evitar o crescimento de estruturas de carbono amórficas ou grafíticas, atuando na sua contínua remoção [12-14].

Os filamentos têm, ainda, um papel secundário, mas não menos importante, que é o aquecimento do substrato. O controle da temperatura do substrato é indispensável para crescimento de filme diamantífero de qualidade (deve estar a aproximadamente 900°C). O aquecimento do substrato é decorrente da recombinação do hidrogênio atômico em sua superfície (reação exotérmica) e ainda da radiação emitida pelo filamento incandescente [10-12].

#### Análise “In situ”

O reator de filamentos quentes tem sido o mais estudado dentre os vários tipos de reatores capazes de produzir diamante [11]. Modelos computacionais têm sido empregados na tentativa de se identificar os mecanismos diretamente responsáveis pelo crescimento do diamante [15-17]. De maneira geral, esses estudos são baseados em muitas simplificações, as quais podem afastar os modelos propostos da realidade que se busca. Por outro lado, medidas experimentais têm sido, também, realizadas para identificação das espécies químicas presentes na região próxima ao substrato. Diagnósticos em reatores de filamentos quentes têm sido realizados sobre três tópicos específicos: (i) identificação dos precursores do crescimento do diamante, (ii) determinação do papel das espécies químicas presentes no processo de crescimento e (iii) quantificação do efeito dos parâmetros experimentais sobre a composição da fase gasosa e a distribuição espacial [11]. Uma das primeiras análises do ambiente gasoso foi feita por Kawato e Kondo [18] que utilizaram cromatografia em fase gasosa (GC) para analisar uma amostra de gás residual de um reator. Eles detectaram significativas quantidades de CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CO, a partir de uma mistura gasosa de

alimentação constituída de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e Ar e constataram que a maior parte do CH<sub>4</sub> foi convertido em C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Celii et al [19] utilizaram espectroscopia de absorção com laser de diodo no infravermelho para identificar as espécies gasosas presentes na região entre os filamentos e o substrato. Através desse instrumento, foram detectados C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e CH<sub>4</sub>. Em contraste com as medições de Kawato e Kondo, o CH<sub>4</sub> apresentou-se como a espécie predominante ( $8 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ ), com uma concentração aproximadamente quatro vezes maior do que a de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e uma dezena de vezes mais que CH<sub>3</sub>. A medida da concentração de CH<sub>4</sub> correspondeu a mais de 40% do seu valor de entrada o que indicou que uma parte significativa dos gases de entrada pode ter desviado completamente do filamento, não sendo submetida à dissociação térmica ou heterogênea.

Segundo Celii et al [19,20], um possível precursor do crescimento diamante, o CH<sub>3</sub>, teria uma concentração muito mais dependente da distância do substrato do que outros hidrocarbonetos medidos, tais como o CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e esse maior gradiente espacial seria devido à alta reatividade do CH<sub>3</sub>. Conforme esses autores, o radical metil tem sua concentração diminuída em três vezes quando a medida realizada a 7 mm do substrato passa a ser a 16 mm (experiências feitas entre 20-30 Torr). A figura 3.2 apresenta um gráfico da densidade de radicais CH<sub>3</sub> em função da distância do filamento. Wahl et al [21] usando espectroscopia (CRDS, Cavity Ring-Down Spectroscopy) relataram que um pico de concentração de CH<sub>3</sub> foi detectado a alguns milímetros do filamento, indicando que este radical é formado por reações em fase gasosa, em vez de reações heterogêneas no filamento (pressão de operação por volta de 20 Torr). Também, observou-se o aumento linear da concentração de CH<sub>3</sub> com a temperatura.

Medidas das concentrações CH<sub>4</sub> utilizando CARS (Coherent anti-Stokes Raman scattering) [22] e hidrogênio atômico utilizando REMPI (Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization) [23] demonstraram que, nas proximidades do filamento, os perfis espaciais de aproximação e afastamento são os mesmos, ou seja, os perfis das concentrações de CH<sub>4</sub> e H são independentes de qualquer outro parâmetro a não ser da distância ao filamento. Dessa forma, os autores concluíram que o transporte de massa em reatores de filamentos quentes é totalmente dominado pela difusão e que a convecção desempenha, no máximo, um possível papel secundário. Modelos de crescimento do diamante em reatores de filamentos quentes confirmaram que a taxa de crescimento é independente da orientação filamento-substrato [24,25].

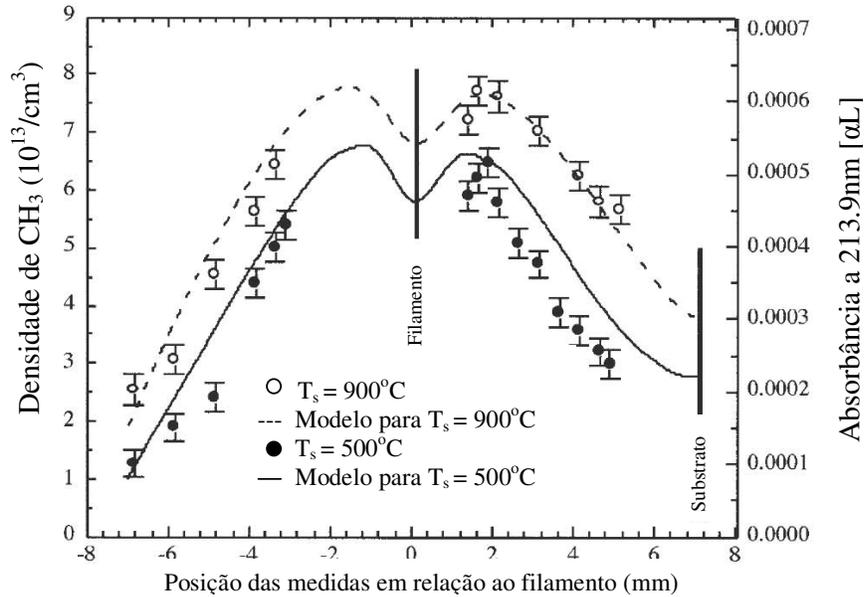


Figura 3.2: Perfil espacial da concentração de  $\text{CH}_3$  em reator de filamento quente observado para duas temperaturas distintas [21].

O fato é que a realidade é complexa e função de muitos fatores, sendo que o resultado final no que se refere à taxa de crescimento, uniformidade, morfologia, textura e propriedades térmicas e mecânicas do filme de diamante dependem criticamente dos mecanismos químicos, composição, temperatura e do campo de fluxo. As propriedades dos gases nas proximidades da superfície do substrato, em contrapartida, dependem das condições singulares de cada reator [10-12,15-17].

### 3.1 Reator desenvolvido

A figura 3.3 representa, esquematicamente, o sistema de deposição química HFCVD desenvolvido para produção de filmes diamantíferos tubulares. Nessa figura podem-se observar alguns detalhes da montagem. O princípio básico de funcionamento do reator é utilizar uma fonte de ativação (dois filamentos posicionados paralelamente as linhas de fluxo) para dissociar as moléculas precursoras para que elas possam reagir com a superfície do substrato. Para que isso aconteça, o hidrogênio, alojado em um recipiente pressurizado, é conduzido ao reator por dois caminhos: (i) parte do hidrogênio molecular ( $\text{H}_2$ ) passa pelo controlador de fluxo de massa, o qual possibilita a regulação precisa do fluxo de entrada direta ao reator; (ii) outra fração de  $\text{H}_2$  flui através de uma solução orgânica ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) armazenada em um recipiente vítreo

(balão). Esse fluxo é controlado por um fluxímetro. As moléculas gasosas que passam pelo líquido orgânico arrastam vapor desse líquido para o interior do reator. O controle desse fluxo é feito utilizando uma válvula agulha de alta precisão.

Já no interior do reator, todos os gases passam pela camisa cilíndrica que conduz à região ativa (vide figura 3.4). O objetivo de se utilizar a camisa dos gases é proporcionar, continuamente, novas moléculas à região ativa. Essa última, contida entre os filamentos e o substrato, tem geometria cilíndrica de 20 mm de diâmetro com 7 mm de espessura (região que proporciona o crescimento do filme).

Nos centros dos flanges superior e inferior do reator há passantes de entrada e saída para os gases. A sucção dos fluidos no reator é feita por uma bomba de vácuo de palhetas rotativas de dois estágios e o controle da pressão é feito com o auxílio de um vacuômetro. A bomba de vácuo funciona enquanto o fluxo é controlado e geralmente estabelecido em 90 sccm

Uma fonte de tensão estabilizada de corrente contínua alimenta os filamentos que transformam energia elétrica em térmica (calor). O controle da temperatura, fundamental para o crescimento homogêneo do filme, é realizado por uma vareta de termopar inserida no interior do tubo utilizado como substrato. Essa vareta é conectada a uma leitora de sinal capaz de fornecer o valor da temperatura em graus Celsius.

A figura 3.4 é mostra uma foto do sistema HFCVD desenvolvido. O conjunto está distribuído em dois racks com a finalidade de facilitar o procedimento experimental e possibilitar mobilidade parcial. Em um dos racks encontra-se a câmara do reator e, no outro, os equipamentos e instrumentos operacionais. Todo o conjunto está descrito a seguir.

#### **Descrição do conjunto operacional do reator**

A figura 3.5 apresenta uma foto do rack que contém o conjunto de equipamentos e instrumentos operacionais do reator. Nessa foto pode-se observar: (i) o balão que contém a solução orgânica; (ii) a bomba de vácuo de palhetas rotativas (modelo R8, marca Edwards), que realiza o bombeamento da câmara do reator; (iii) a leitora e controladora de fluxo de massa digital (modelo 1179A, marca MKS); (iv) a fonte de tensão estabilizada (modelo TCA 40-50BR2A marca Tectrol), a qual alimenta eletricamente os filamentos com capacidade máxima de 40 Volts em 50 Àmperes; (v) os vacuômetros do tipo Bourdon, que indicam as pressões no balão e na câmara do reator; (vi) a válvula agulha de alta precisão de fluxo, que permite a regulagem precisa do fluxo de alimentação gasosa que é transportado para o interior da câmara; (vii) controlador de

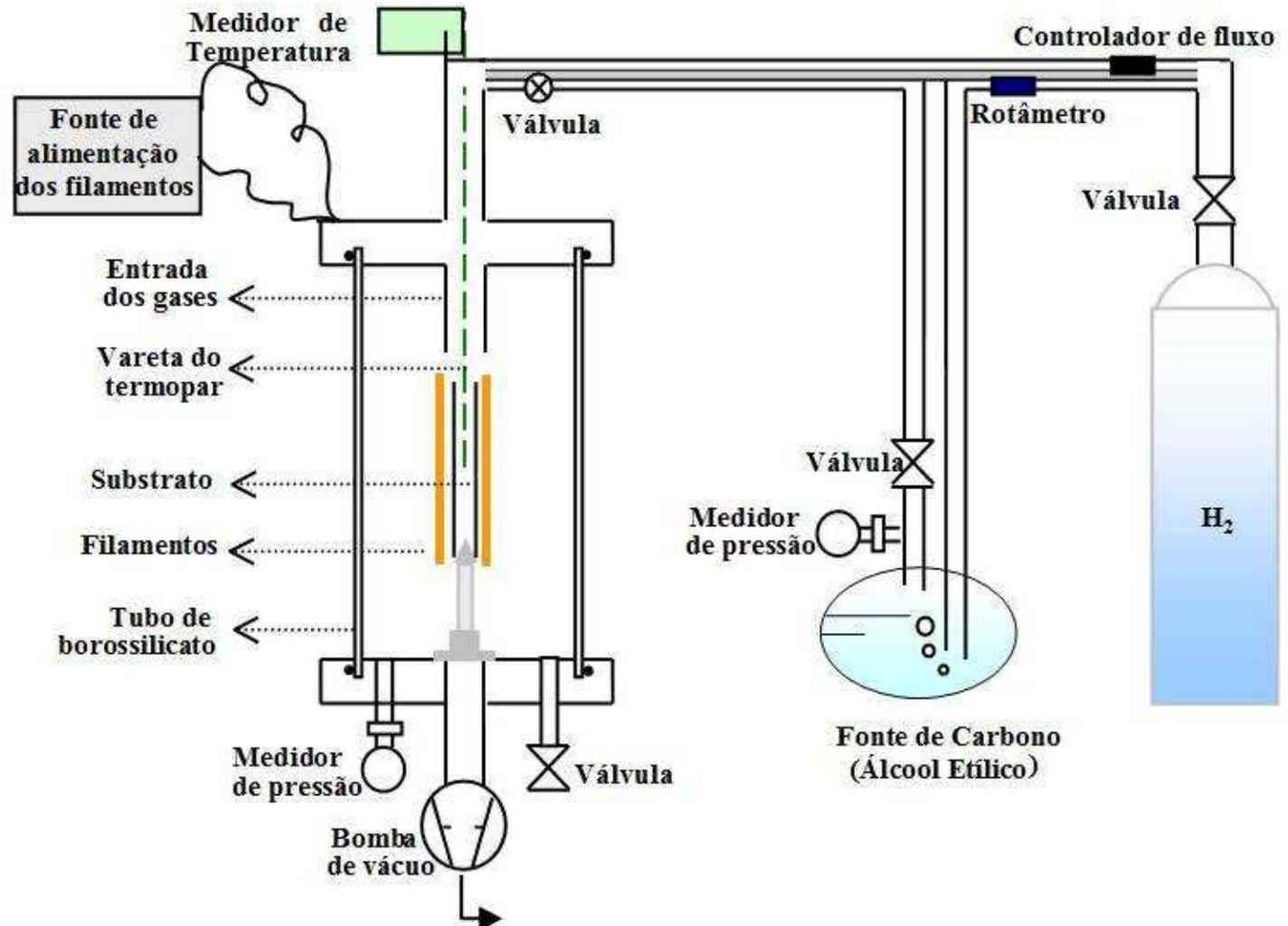


Figura 3.3: Representação esquemática do sistema de deposição química HFCVD desenvolvido.

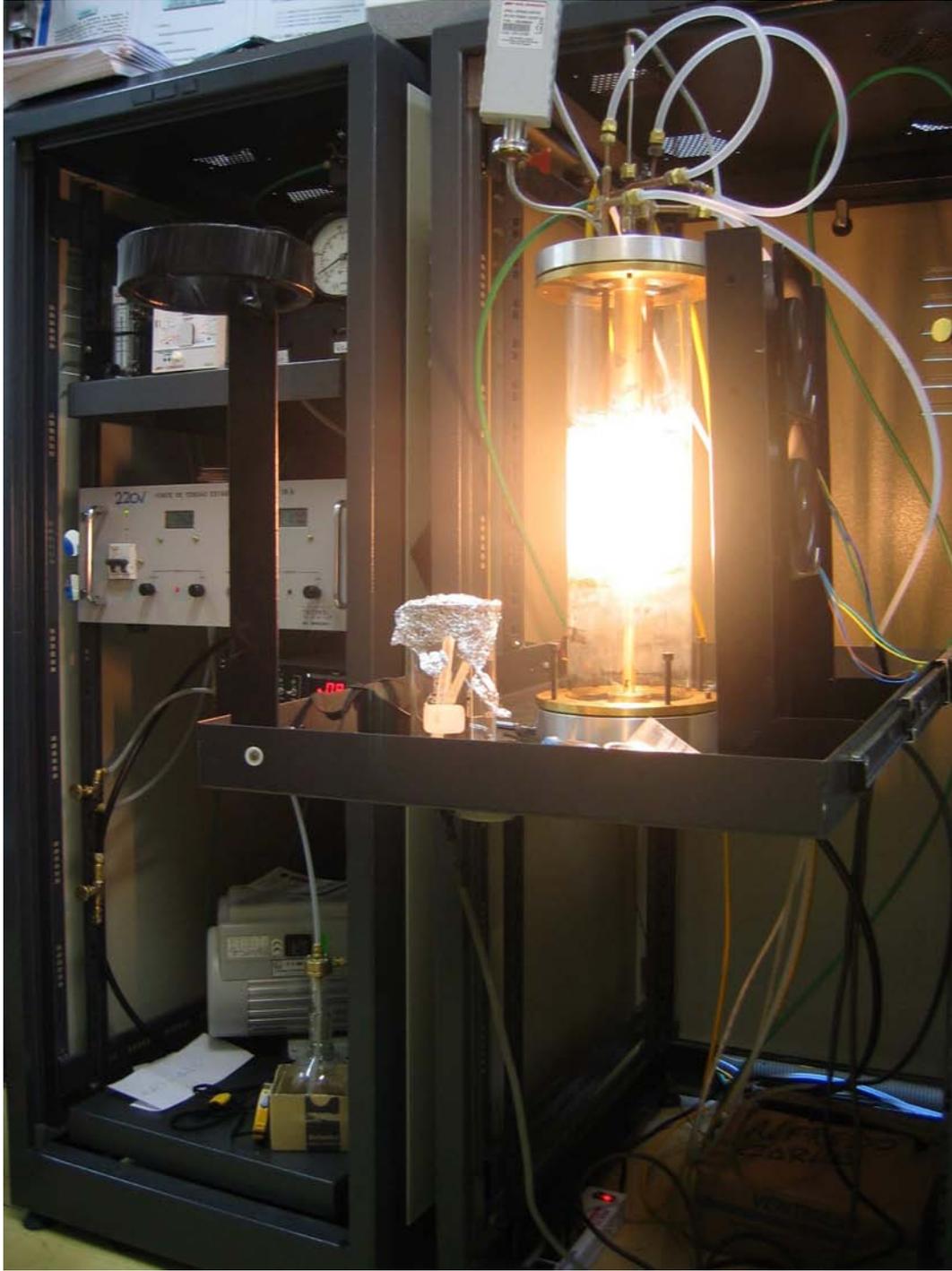


Figura 3.4: Foto do reator HFCVD desenvolvido em funcionamento

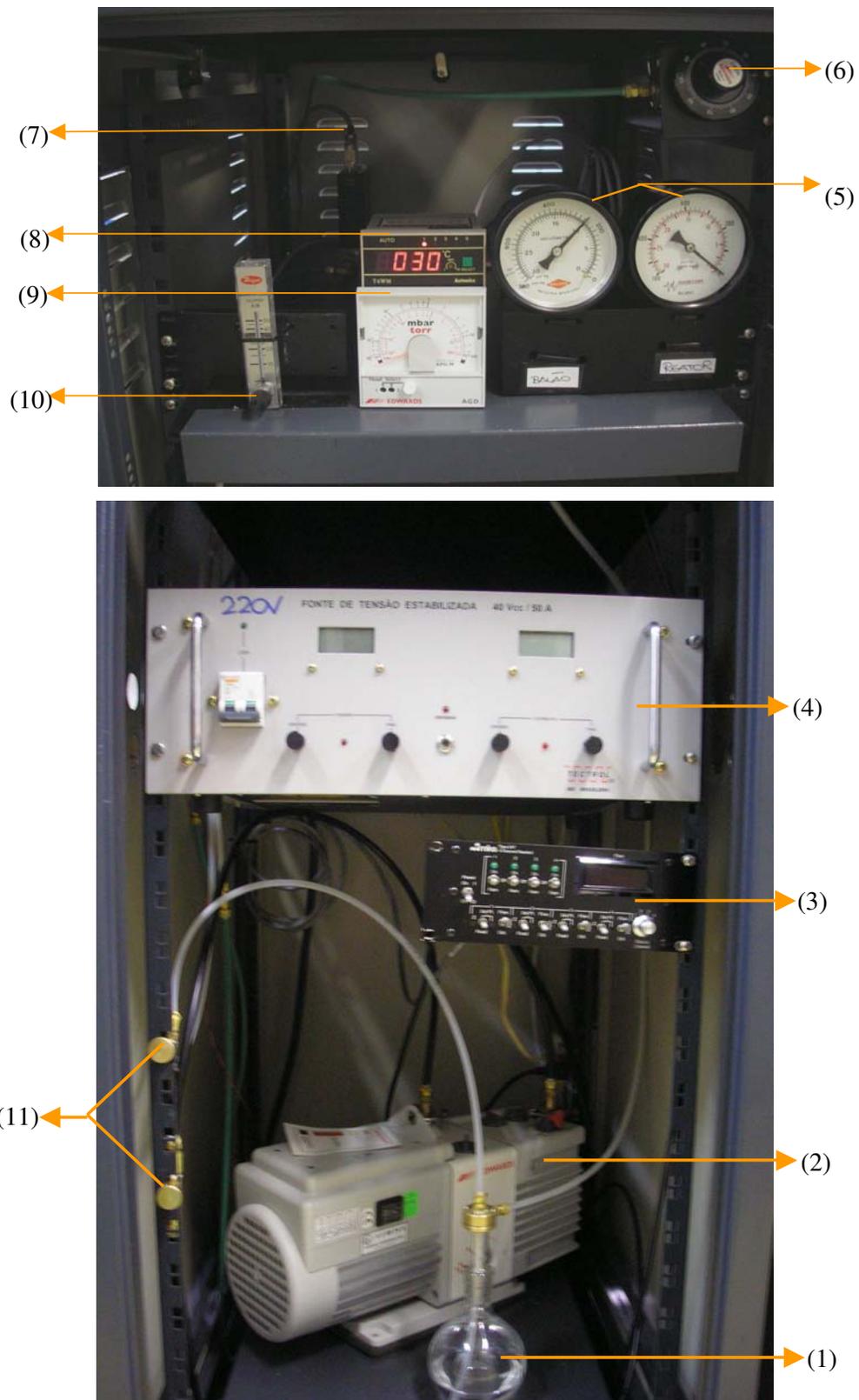


Figura 3.5: Foto do conjunto operacional do reator mostrando: (1) balão que contém a solução orgânica, (2) bomba de vácuo, (3) leitora e controladora de fluxo digital, (4) fonte de tensão estabilizada, (5) vacuômetros do tipo Bourdon, (6) válvula agulha de alta precisão de fluxo, (7) controlador de fluxo de massa, (8) leitora de temperatura, (9) leitora de pressão Pirani, (10) fluxímetro e (11) válvulas tipo agulha.

fluxo de massa; (viii) a leitora de temperatura (modelo T4WM marca Autonics), que possibilita a visualização digital da temperatura no interior do substrato tubular; (ix) o indicador de pressão da cabeça sensora Pirani; (x) o fluxímetro para o controle do fluxo de hidrogênio molecular que é injetado no balão e (xi) as válvulas agulha.

### Corpo do reator

A nova câmara, representada esquematicamente na figura 3.6, é constituída de um tubo cilíndrico de borossilicato de 370 mm de comprimento, 100 mm de diâmetro e 3 mm de espessura de parede.

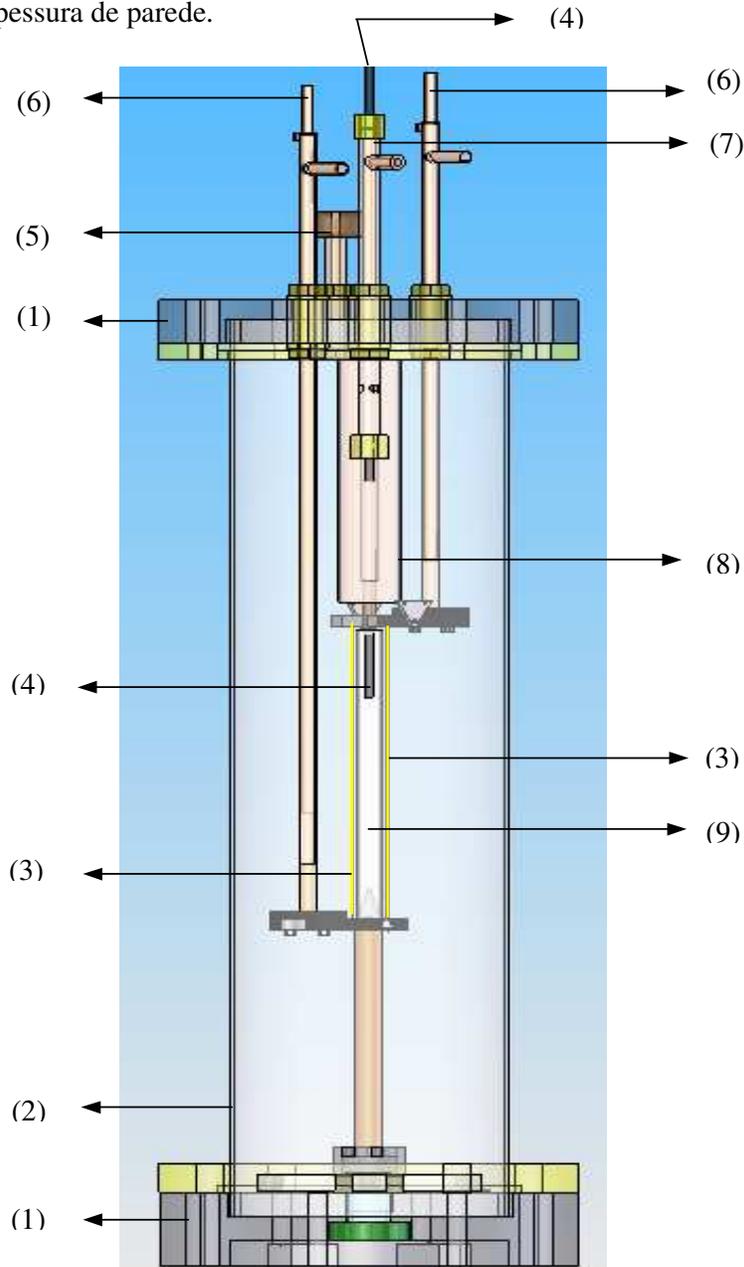


Figura 3.6: Representação esquemática da câmara do reator: (1a) flanges de alumínio (1b) latão, (2) tubo de borossilicato, (3) filamentos, (4) vareta do termopar, (5) haste com conexão para o sensor Pirani, (6) hastes que sustentam os filamentos, (7) haste central, (8) camisa dos gases e (9) substrato.

A vedação do tubo é realizada em cada uma das extremidades por flanges de alumínio e latão. Anéis do tipo O-ring são alojados em canaletas e pressionados pelos flanges para promoverem a vedação.

### **Flange superior**

A figura 3.7 representa, esquematicamente, o flange superior separado do reator. Nesse flange foram conectadas quatro hastes de cobre, cada uma apresentando características únicas. Duas dessas hastes foram elaboradas para sustentar mecanicamente e alimentar eletricamente dois filamentos que, em nosso caso são de tungstênio. Elas são refrigeradas por fluxo de água em seu interior. A diferença entre os comprimentos dessas hastes corresponde ao comprimento dos filamentos. No centro do flange instalou-se uma haste pela qual são inseridas: (i) a fonte de alimentação gasosa e (ii) a vareta de termopar do tipo K (níquel-cromo / níquel-alumínio). Nessa haste foi montado um sistema de vedação específico para a vareta do termopar. No quarto passante (haste) do flange foi conectado um sensor de pressão do tipo Pirani.

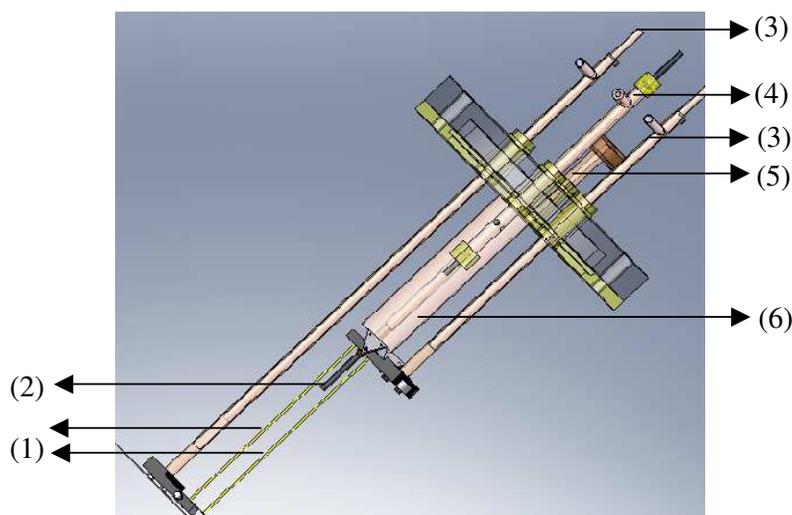


Figura 3.7: Representação esquemática do flange superior do reator com as hastes montadas: (1) filamentos, (2) vareta do termopar, (3) hastes de sustentação e alimentação dos filamentos, (4) haste central, (5) haste com conector para o sensor Pirani e (6) camisa dos gases.

### **Flange inferior: Acoplamento magnético**

No flange inferior foi montado um sistema de transmissão de momento via acoplamento magnético com a finalidade de rotacionar o substrato. É importante ter o substrato em rotação para garantir homogeneidade da temperatura e incidência uniforme de espécies químicas sobre o mesmo.

A figura 3.9 mostra a parte inferior interna do reator e a figura 3.10 a inferior externa. O sistema de acoplamento magnético constitui-se de um eixo central, um pequeno motor elétrico, duas engrenagens, uma correia, dois rolamentos rígidos de esferas (um interno ao reator e outro externo), oito braços de teflon (quatro interna e outros quatro externamente ao reator) e oito ímãs de neodímio-ferro-boro (um em cada braço). O eixo central é posicionado na direção normal ao plano do flange e tem a finalidade de sustentar mecanicamente o substrato. Esse eixo constitui-se de uma barra de latão com a extremidade superior cuneiforme, possibilitando o encaixe de substratos cilíndricos ocos de diâmetro de até 10mm. Na superfície do cone há ranhuras para aumentar o atrito entre o substrato e o eixo central. Na outra extremidade do eixo central foi alojado um rolamento rígido de esferas e fixados quatro braços de teflon.

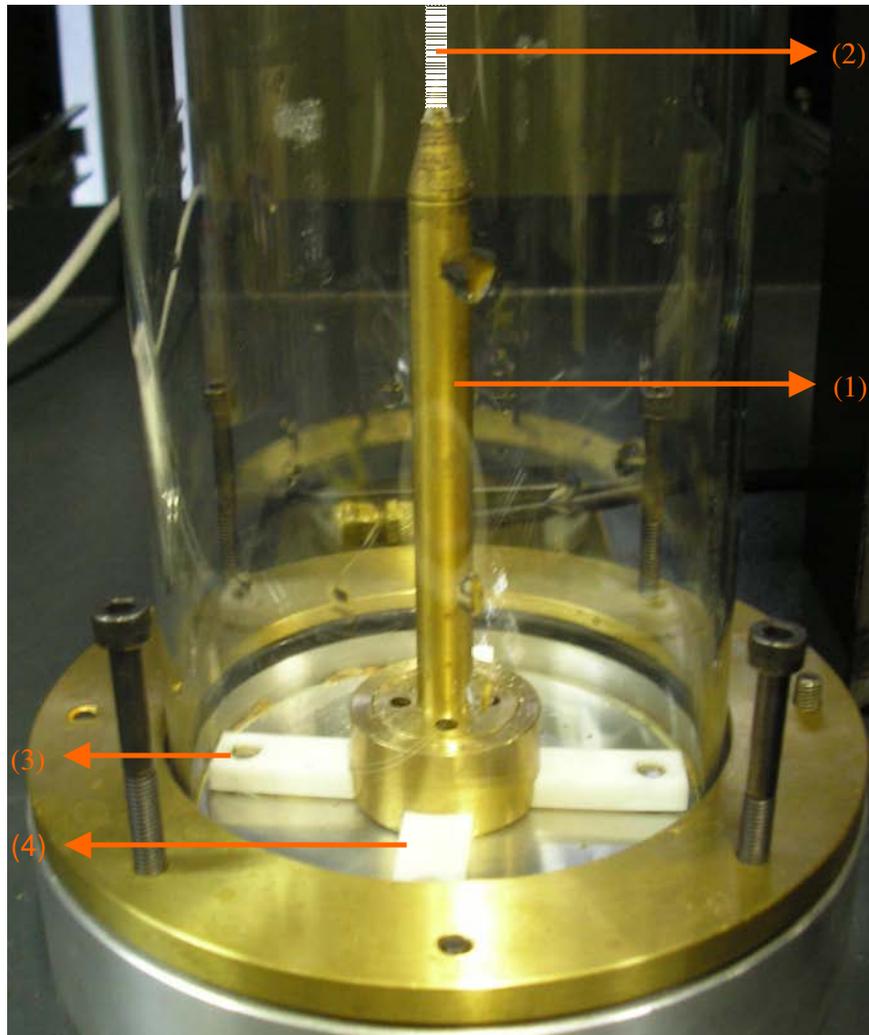


Figura 3.9: Foto da região interna do reator mostrando: (1) eixo central, (2) substrato, (3) ímã de neodímio-ferro-boro e (4) um dos quatro braços de teflon

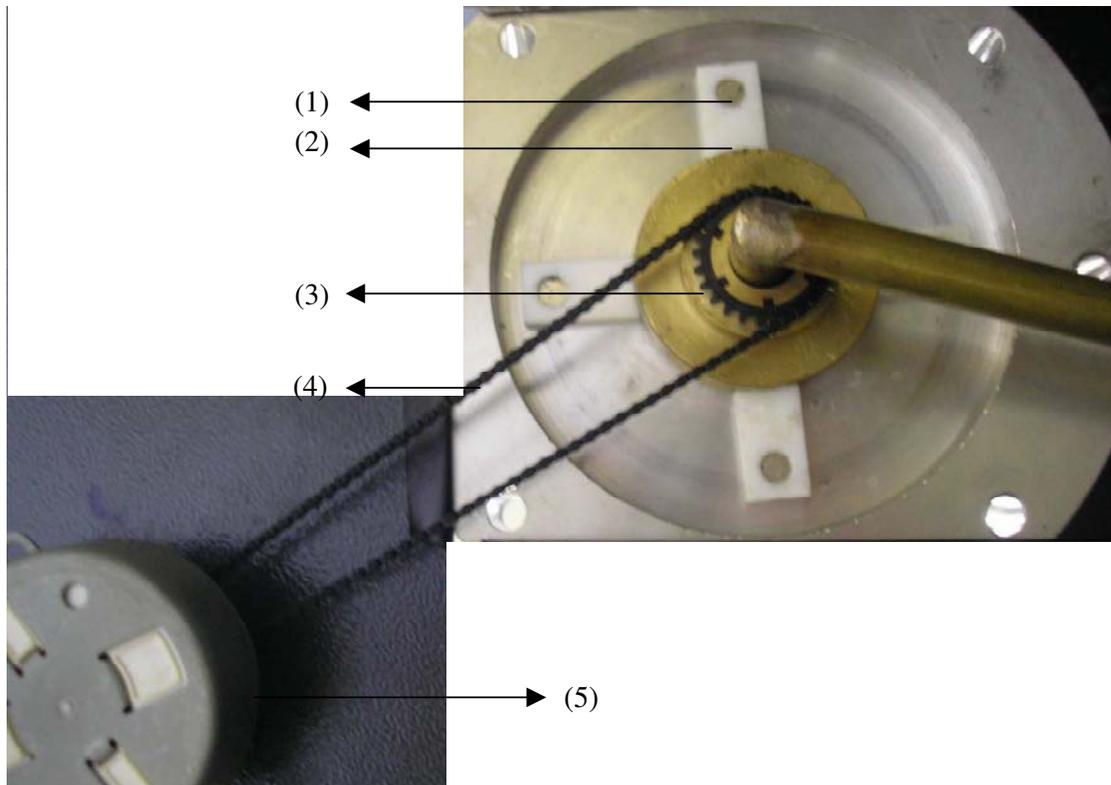


Figura 3.10: Detalhe do sistema de acoplamento magnético mostrando a região externa à câmara (parte inferior): (1) ímã de neodímio-ferro-boro, (2) um dos quatro braços de teflon, (3) engrenagem, (4) correa, e (5) motor elétrico.

O posicionamento otimizado dos ímãs garante intensa atração magnética entre as partes interna e externa, proporcionando com máxima eficiência a transmissão do torque do motor ao substrato. Nas experiências realizadas verificou-se rotação constante e ininterrupta do eixo central que suporta o substrato.

#### **Dilatação termomecânica dos filamentos**

A figura 3.11 representa esquematicamente em destaque o substrato e os filamentos do reator HFCVD desenvolvido. Os filamentos de tungstênio apresentam 110 mm de comprimento. Como o coeficiente de expansão térmica do material é igual a  $0,45 \cdot 10^{-5} (1/^{\circ}\text{C})$  e, considerando que alimentados pela fonte de tensão elétrica eles poderiam atingir a temperatura de  $2400^{\circ}\text{C}$ , a dilatação linear de cada filamento alcançaria, aproximadamente, 1mm. Essa expansão termomecânica envergaria os filamentos e estaria alterada a distância entre o filamento e o substrato. A consequência seria a perda do controle do processo. Desenvolveu-se, por isso, um dispositivo triangular com mola para compensar a dilatação térmica de cada filamento. Cada filamento é preso na peça triangular de maneira a manter a mola, também presa na peça

triangular, distendida. Essa montagem deve ser realizada na preparação do reator para o crescimento, dado que após a selagem do reator, a formação de vácuo e todos os parâmetros estabilizados, o filamento passa a ser aquecido. Imediatamente, a dilatação térmica acontece e a mola passa a relaxar-se. Este relaxamento garante que o filamento mantenha-se esticado devido à força elástica contida na mola, ou seja, o relaxamento da mola compensa a dilatação termomecânica do filamento.

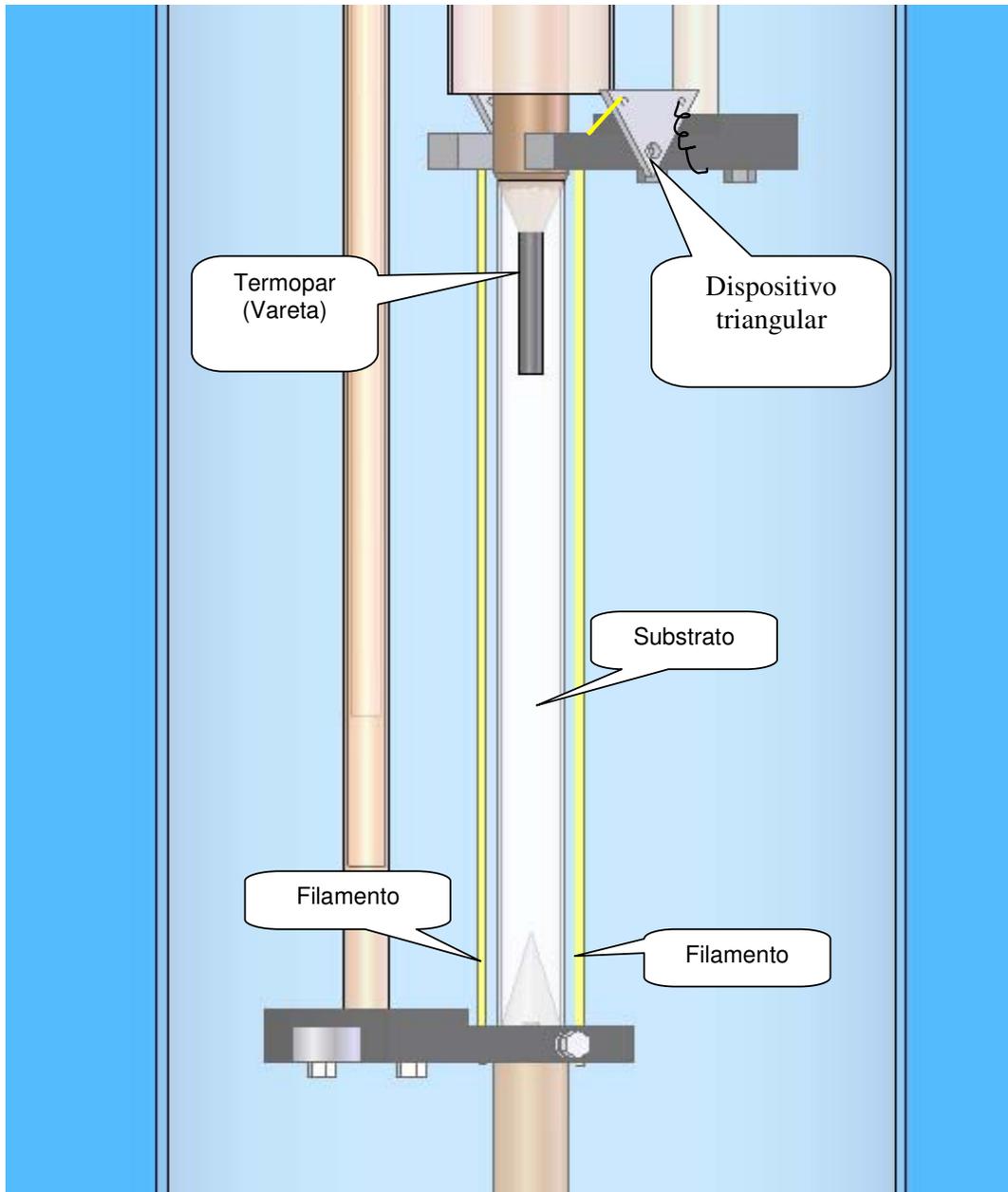


Figura 3.11: Representação esquemática destacando o substrato e os filamentos.

### Testes de vácuo

Realizaram-se, inicialmente, testes de vácuo no reator desenvolvido, os quais mostraram que a montagem foi eficaz no que diz respeito à pressão necessária para a deposição química de filmes diamantíferos. Com a bomba de vácuo em operação e sem o transporte de moléculas para o interior da câmara, pode-se alcançar a pressão de 0,6 Torr. Como já mencionado, para o crescimento de diamante CVD é necessário criar um ambiente em pressão subatmosférica. A diminuição da pressão interna do reator tem a finalidade de aumentar o livre caminho médio das moléculas o que representa diminuição da densidade de impactos moleculares causando a diminuição da taxa de crescimento. A taxa de crescimento é inversamente proporcional à pureza do filme de diamante a ser obtido. Dessa forma, é necessário encontrar o equilíbrio entre a taxa e a qualidade com que se deseja crescer o filme. A pressão, na qual obtiveram-se os melhores filmes, por exemplo, variou de 20 a 30 Torr.

### **3.2 Referências**

- [1]S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka. Vapor-deposition of diamond particles from methane. Japanese journal of applied physics. 183-185, (1982).
- [2]S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. Journal of materials science. 3106 (1982).
- [3]Pesquisa feita pelo autor no site isiknowledge.com 06/Agosto/2008
- [4]F. Jansen, M.A. Machonkin, D.E. Kuhman. The deposition of diamond films by filament techniques. Journal of vacuum science & technology a-vacuum surfaces and films. 3785-3790, (1990).
- [5]F. Jansen, I. Chen, M.A. Machonkin. On the thermal-dissociation of hydrogen. Journal of applied physics. 5749-5755, (1989).
- [6] H. Matsubara, T Sakuma. Diamond deposition on cemented carbide by chemical vapor-deposition using a tantalum filament. Journal of materials science. 4472-4476, (1990).
- [7]S. Okoli, R. Haubner, B. Lux. Influence of the filament material on low-pressure hot filament CVD diamond deposition. Journal de physique ii. 923-930, (1991).
- [8]J. Bruckner, T. Mantyla. Diamond chemical-vapor-deposition using tantalum filaments in H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> gas mixtures. Diamond and related materials. 373-377, (1993).
- [9]M. Sommer, F.W. Smith. Activity of tungsten and rhenium filaments in CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixtures – importance for diamond CVD. Journal of materials research. 2433-2440, (1990).
- [10]T.D. Moustakas. The role of tungsten filament in the growth of polycrystalline diamond films by hot filament-assisted CVD of hydrocarbons. Solid state ionics. 861-868, (1989).

- [11]J. Asmussen, D.R. Reinhard. Diamond films handbook. Materials science. (2002)
- [12]C.J. Chu, M.P. D'Evelyn, R.H. Hauge, J.L. Margrave. Mechanism of diamond film growth by hot-filament CVD – C-13 studies. Journal of materials research. 2405-2013, (1990).
- [13]E. Kondoh, T. Ohta, T. Mitomo, K. Ohtsuka. Experimental and calculational study on diamond growth by na advanced hot filament chemical vapor-deposition method. Journal of applied physics. 705-711, (1992).
- [14]E.J. Corat, D.G. Goodwin. Temperature-dependence of species of concentrations near the substrate during diamond chemical vapor deposition. Journal of applied physics. 2021-2023, (1993).
- [15]M. Olivias-Martinez, M. Perez-Tello,R Cabanillas-Lopez. A computational model for the hot-filament chemical vapour deposition process to produce diamond films. Modelling and simulation in materials science and engineering. 237-261, (2007).
- [16]Y.A. Mankelevich, et al Three-dimensional simulation of a HFCVD reactor. Diamond and related materials. 1133-1137, (1998).
- [17]V. Zumbach, J. Schafer, J. Tobai, et al Experimental investigation and computational modeling of hot filament diamond chemical vapor deposition. Journal of chemical physics. 5918-5928, (1997)
- [18]T. Kawato, K. Kondo. Effects of oxygen on CVD diamond synthesis. Japanese journal of applied physics. 1429-1432, (1987)
- [19]F.G. Celii, P.E. Pehrsson, H-T Wang, JE Butler. Infrared detection of gaseous species during the filament-assisted growth of diamond. Applied physics letters. 2043-2045, (1988).
- [20]F.G. Celii, J.E. Butler R Messier, JT Glass. New Diamond Science and Technology. Pittsburgh: Materials Research Society. 201, (1991).
- [21]E.H. Wahl, T.G. Owano, C.H. Kruger, P. Zalicki, Y. Ma, R.N. Zare. Measurement of absolute CH<sub>3</sub> concentration in a hot-filament reactor using cavity ring-down spectroscopy. Diamond and related materials. 373-377, (1996).
- [22]S.O. Hay, W..C Roman, M.B. Colket III. CVD diamond deposition processes investigation – CARS diagnostics modeling. Journal of materials research. 2387-2397, (1990).
- [23]F.G. Celii, J.E. Butler. Hydrogen-atom detection in the filament-assited diamond deposition environment. Applied physics letters. 1031-1033, (1989).
- [24]D.S. Dandy, M.E. Coltrin. Effects of temperature and filament poisoning on diamond growth in hot-filament reactors. Journal of applied physics. 3102-3113, (1994).
- [25]T. DebRoy, K. Tankala, W.A. Yarbrough, R. Messier. Role of heat-transfer and fluid flow in the chemical vapor-deposition of diamond. Journal of applied. 2424-2432, (1990).

## CAPÍTULO IV: Resultados experimentais

### 4.1 Crescimentos realizados

#### Parâmetros experimentais

Os parâmetros experimentais de crescimento adotados foram baseados em experimentos realizados anteriormente utilizando outros reatores HFCVD presentes no Laboratório de Nanoengenharia e Diamante da Universidade Estadual de Campinas [1-6] e concordam com artigos científicos da literatura [7-22]. Os parâmetros experimentais para o crescimento de filmes diamantíferos enquadram-se em uma faixa estreita de combinação de variáveis e são dependentes das características de cada reator. Com o objetivo de testar os parâmetros experimentais específicos para a deposição das estruturas diamantíferas, alterou-se apenas uma variável de cada vez nos crescimentos realizados. Nos primeiros testes atentou-se, principalmente, para a variação de temperatura no substrato buscando-se definir os melhores parâmetros para o crescimento de cada tipo de filme diamantífero. As amostras crescidas foram analisadas em microscópios óptico e de varredura e em espectrômetro Raman para relacionar os parâmetros experimentais utilizados com as características dos filmes crescidos.

#### Procedimentos experimentais

Utilizou-se como substratos tubos cilíndricos de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) de 110 mm de comprimento, 6 mm de diâmetro externo e 1 mm de espessura de parede. Eles foram submetidos a processo de sementeira via banho ultra-sônico, misturando-se 1 g de pó de diamante ( $0,25\mu\text{m}$  de diâmetro) em 25 ml de hexano. A figura 4.1 apresenta uma foto de um substrato limpo e de outro após ser submetido à sementeira.

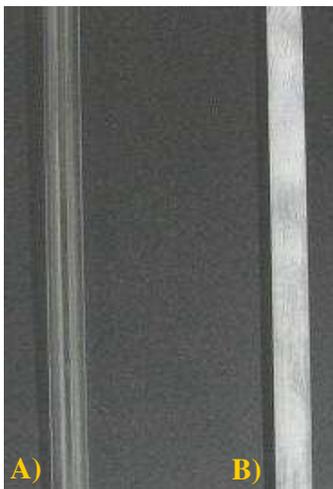


Figura 4.1: Substrato de quartzo (A) limpo e (B) após ter sido submetido à sementeira.

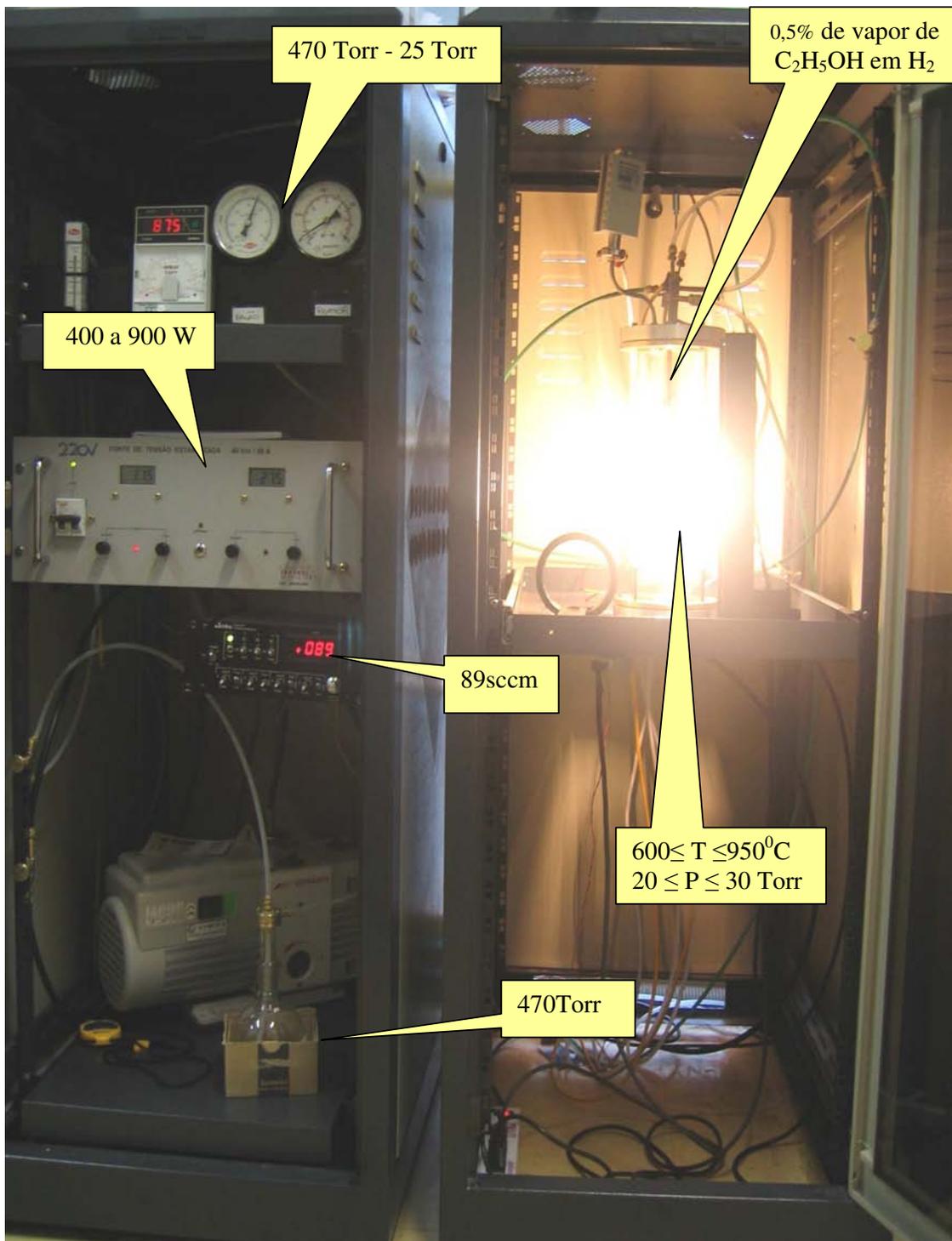


Figura 4.2: Foto do reator em operação: em destaque estão apresentados os parâmetros empregados nas experiências.

Uma vez submetido à sementeira, posicionou-se o substrato sobre a ponta cuneiforme do eixo central no interior do reator. Com os filamentos encaixados e distando 5 mm do substrato, selou-se o reator para obtenção de vácuo. Durante o

crescimento a pressão no reator foi mantida em aproximadamente 25 Torr. O fluxo de hidrogênio transportado direto ao reator foi de 90 centímetros cúbicos por minuto em condições normais de temperatura e pressão (90 sccm). Estipulou-se a pressão constante de 470 Torr no recipiente (balão) que contem o etanol. O vapor de etanol transportado ao interior da câmara foi de, aproximadamente, 0,5% em hidrogênio.

Aciona-se o sistema de refrigeração, o motor elétrico (16 rpm) para a rotação do substrato enquanto os parâmetros experimentais vão sendo estabilizados. Uma vez essas condições estabelecidas, aumenta-se gradualmente a temperatura dos filamentos até que o substrato atinja o valor desejado. Realizaram-se deposições de filmes por 4h sob temperatura constante, as quais medidas no interior do substrato variaram entre 600 a 950°C dependendo de cada experimento (vide figura 4.2). Estima-se que a taxa de crescimento tenha sido de por volta de  $2 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ . Os tubos de quartzo após os processos de deposição apresentavam aparência similar ao da figura 4.3.

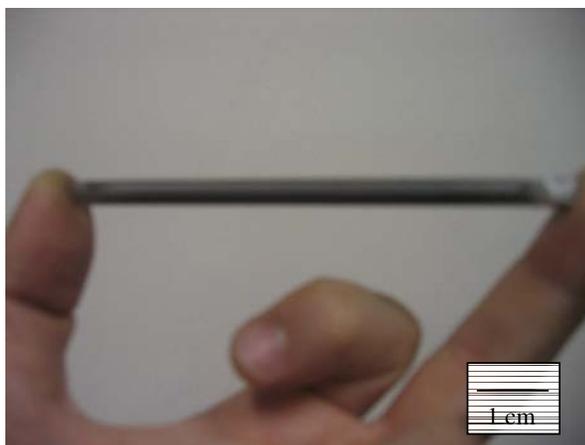


Figura 4.3: Foto de um tubo de quartzo revestido por filme diamantífero seguro pela mão do autor deste trabalho.

## 4.2 Discussão dos resultados

Os revestimentos diamantíferos sobre tubos de quartzo crescidos pelo novo reator foram caracterizados por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. A microscopia eletrônica de varredura revelou a morfologia das superfícies dos filmes com riqueza de detalhes (tamanho e forma dos grãos). O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o modelo JSM-5900 LV da marca JEOL localizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os sinais dos elétrons secundários, oriundos da amostra devido à incidência do feixe primário

acelerado por diferença de potencial de 5 kV, viabilizaram a captação de imagens de alta resolução dos filmes. Pela espectroscopia Raman, foram identificados o(s) tipo(s) de ligações carbônicas que constituem os filmes. O espectrômetro Raman utilizado foi o *Renishaw* modelo InVia Raman equipado com um laser de Ar<sup>+</sup> de comprimento de onda igual a 514,5 nm e potência de saída de 5 mW, localizado na Faculdade de Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Campinas. Todas as amostras foram analisadas na temperatura ambiente em geometria de retroespalhamento. As imagens e os espectros obtidos possibilitaram a comparação entre as amostras crescidas sob diferentes parâmetros experimentais. São apresentados resultados de crescimentos em realizados em três temperaturas distintas.

#### **Amostra 1**

A figura 4.4 apresenta o espectro Raman e a micrografia de uma amostra de diamante crescida a 875°C. O espectro Raman apresenta um pico estreito e intenso em 1332 cm<sup>-1</sup> que corresponde às ligações sp<sup>3</sup> dos átomos de carbono no filme [1-6,23-25]. Uma banda, centrada por volta de 1580 cm<sup>-1</sup>, é apresentada correspondendo às ligações sp<sup>2</sup> (estruturas gráficas) [1-6,23-25]. A diferença de intensidade entre o pico e a banda revela que o filme de diamante apresenta pureza relativamente elevada. A seção de choque para emissão de fótons da banda G (deslocamento por volta de 1580 cm<sup>-1</sup>) é aproximadamente 50 vezes maior do que para a linha do diamante que ocorre em 1332 cm<sup>-1</sup> quando excitada pelo laser de Ar<sup>+</sup> [26]. Por essa razão, é muito mais fácil detectar estruturas gráficas do que as diamantíferas, o que faz da espectroscopia Raman uma fantástica técnica para identificação de impurezas dessa natureza em diamantes.

A análise da superfície da amostra revelou que o filme encontrava-se coalescido. O filme policristalino apresenta, majoritariamente, grãos em formas piramidais com face triangular (111) [26] aproximadamente de alguns micra de tamanho. A morfologia da superfície desse filme demonstra que o facetamento e a cristalinidade estão bem definidos, assim como revela bom grau de homogeneidade. Pode-se afirmar, dessa forma, que esse filme apresenta algumas propriedades similares aos diamantes naturais.

#### **Amostra 2**

A figura 4.5 apresenta, respectivamente, o espectro Raman e a micrografia de uma amostra crescida a 850°C. O espectro Raman dessa amostra também apresenta pico intenso e estreito em 1332 cm<sup>-1</sup> e uma banda larga centrada em torno de 1580 cm<sup>-1</sup>.

Nesse espectro também é possível notar diferença entre as intensidades do pico de diamante e da banda G, o que deixa claro que a composição do filme é, majoritariamente, diamantífera. A microscopia eletrônica de varredura realizada sobre a superfície da amostra revela que o filme encontrava-se totalmente coalescido.

A morfologia da superfície demonstra perda do facetamento e da cristalinidade do filme em relação ao filme anterior. É possível observamos, ainda, maior discrepância entre o tamanho dos grãos, o que nos leva a concluir que este filme deve ter maior quantidade de defeitos na rede cristalina do que o da *amostra 1*.

### **Amostra 3**

Na figura 4.6 são apresentados, respectivamente, o espectro Raman e a micrografia de uma amostra crescida a 825°C. O espectro Raman demonstra que o filme é uma estrutura constituída de átomos carbono, que em sua maioria estão ligados através de hibridização  $sp^3$ , o que aproxima as características desse filme as dos diamantes. A intensidade do pico diamantífero diminuiu ainda um pouco mais do que na *amostra 2*, porém continuando a apresentar características diamantíferas bem definidas. A morfologia dessa superfície apresenta perdas significativas no facetamento e na cristalinidade do filme, o que os leva a relatar que essa amostra contém maior concentração de defeitos na rede cristalina do que as demais apresentadas.

Embora a diferença de temperatura durante o crescimento das três amostras tenha sido de apenas 25°C entre a amostras 1 e 2 e 25 °C entre as amostras 2 e 3, constatou-se a temperatura ter sido o parâmetro responsável para causar o crescimento dos filmes com características distintas.

Na figura 4.7 os espectros Raman das amostras 1, 2 e 3 estão plotadas sobre os mesmos eixos, sendo que a curva A representa o filme crescido a 825°C, a curva B o filme crescido a 850°C e a curva C o filme crescido a 875°C.

Na região compreendida entre 1700 a 2000 $cm^{-1}$  do deslocamento Raman pode ser observada a borda da banda de luminescência não mostrada nos espectros [26]. Quanto mais inclinada a curva nessa região maior a luminescência do filme. O exame do espectro leva a concluir que a propriedade física da luminescência está intimamente relacionada com a temperatura em que o filme foi crescido, o que deve ser mais investigado em outros estudos. Observamos que a diminuição da luminescência ocorreu com o aumento da temperatura, entre a faixa de 800 a 900°C.

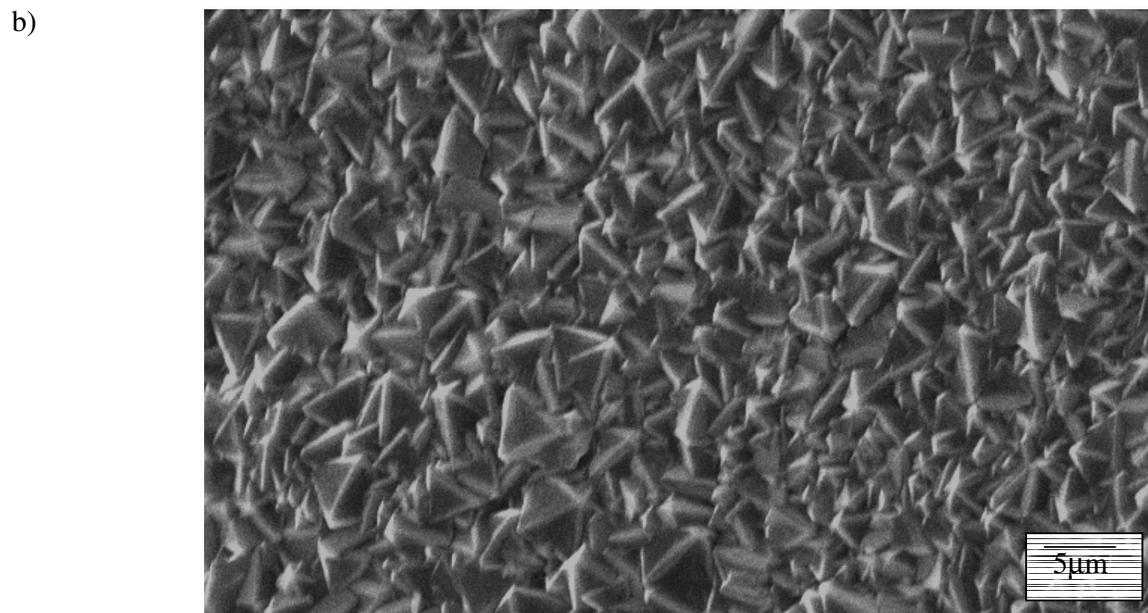
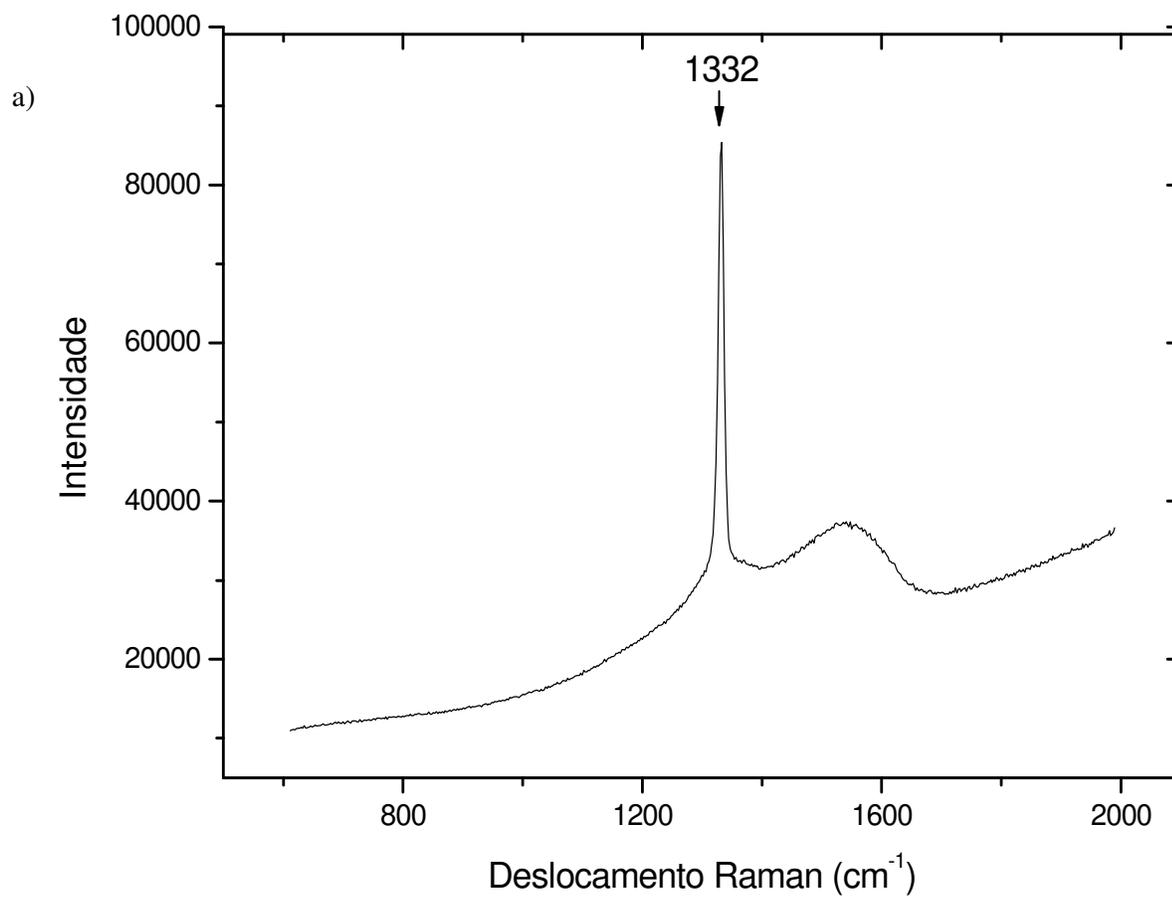


Figura 4.4: Resultados de amostra crescida a 875°C sobre tubo de quartzo: (a) Espectro Raman; (b) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (Ampliação de 5000x)

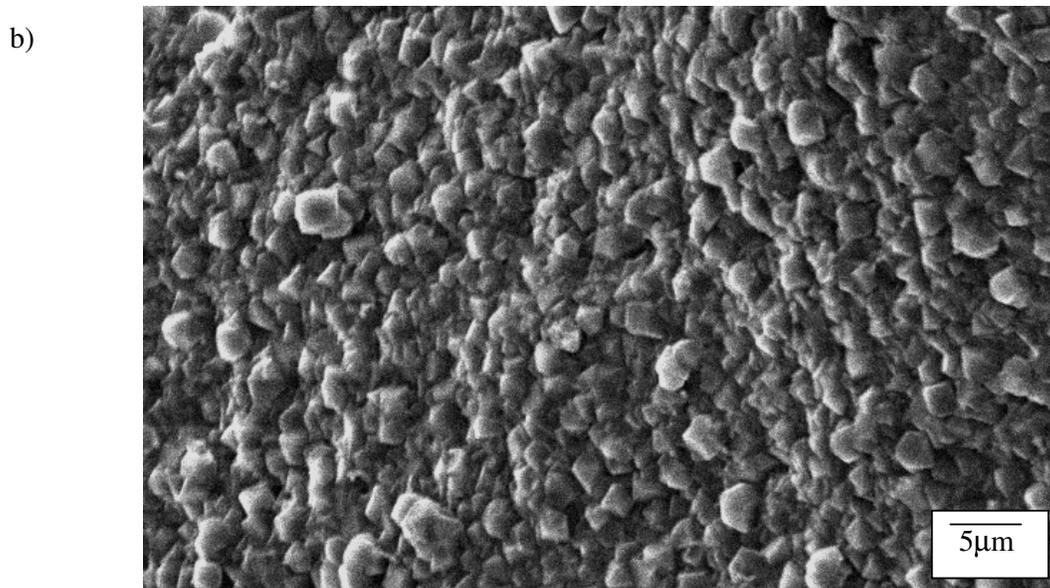
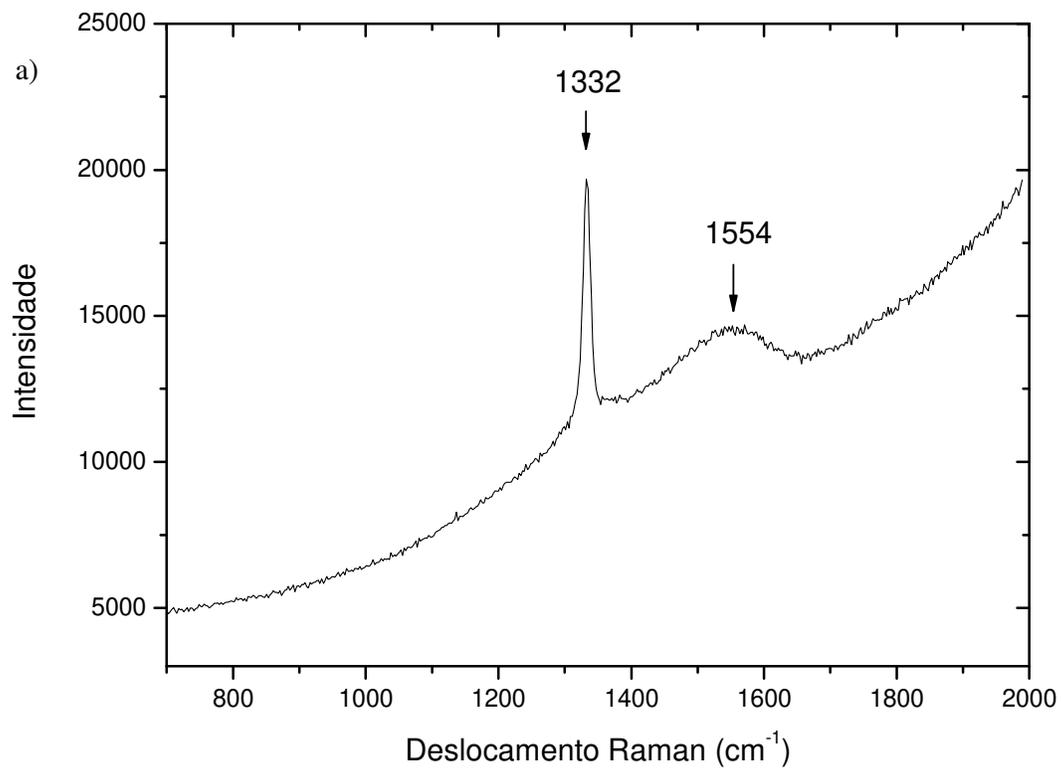


Figura 4.5: Resultados de amostra crescida a  $850^{\circ}\text{C}$  sobre tubo de quartzo: (a) Espectro Raman; (b) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (Ampliação de 5000x)

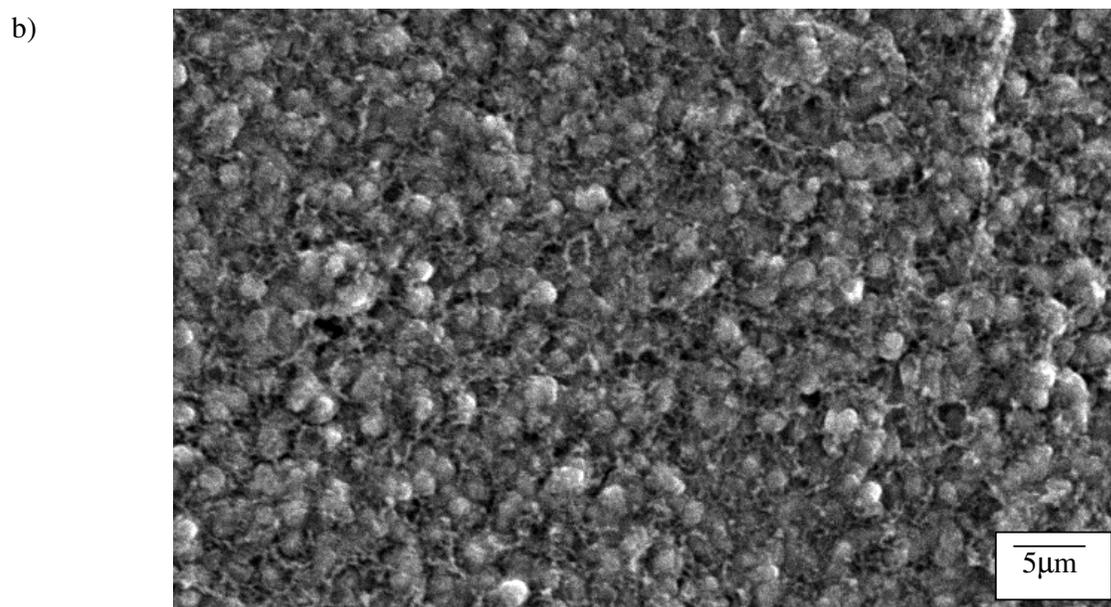
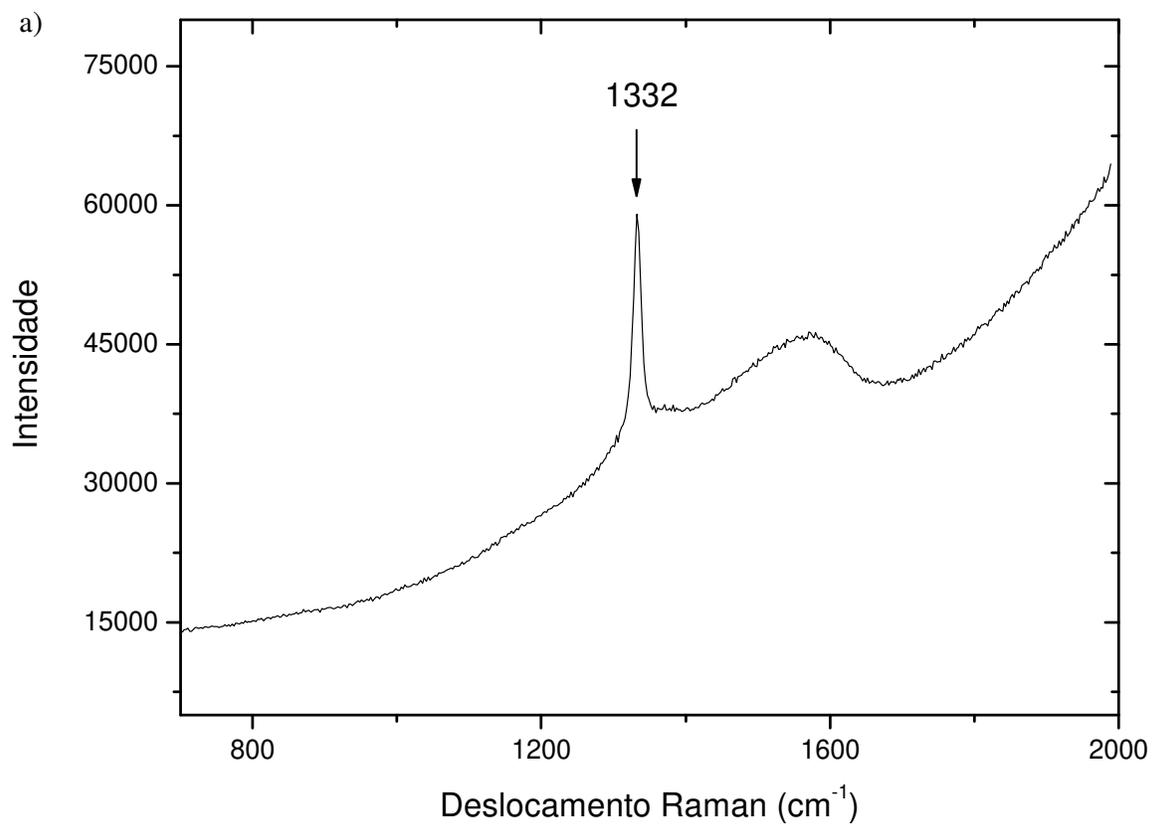


Figura 4.6: Resultados de amostra crescida a 825°C sobre tubo de quartzo: (a) Espectro Raman; (b) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (Ampliação de 5000x)

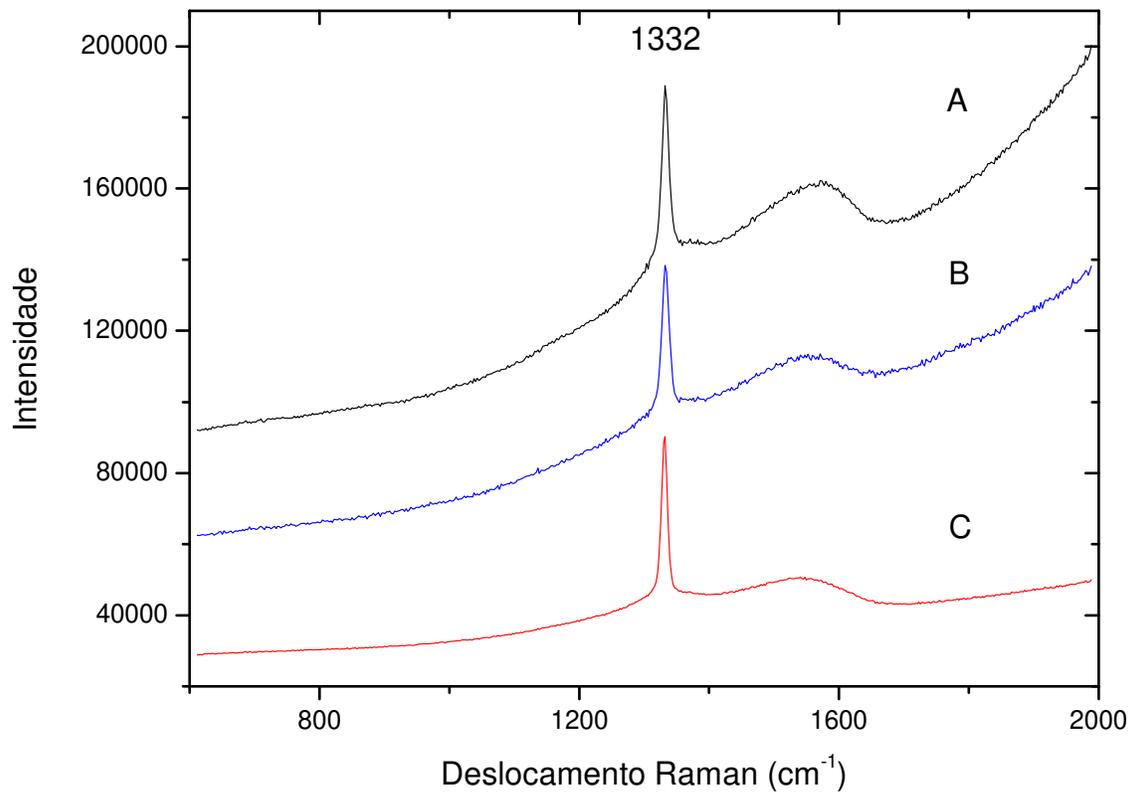


Figura 4.7: Espectro Raman de amostras crescidas a: 825°C (curva A); 850°C (curva B) e 875°C (curva C).

### **Revestimento diamantífero**

As ligações entre os átomos de oxigênio e de silício nos vidros silícicos são parcialmente iônicas e covalentes. Segundo Pauling as proporções dessas ligações, no caso silício-oxigênio, são iguais. Esse tipo de enlace faz com que o material seja forte, duro e com temperatura de fusão elevada, à medida que as orientações das ligações caracterizam uma densidade relativa baixa em certas direções do cristal e tem um baixo coeficiente de expansão térmica [28].

Quando o reator é desligado, após o processo de deposição concretizado, a mudança de temperatura que ocorre proporciona retração do tubo e de seu revestimento. Os coeficientes de expansão térmica do tubo de quartzo ( $\sim 5,5 \cdot 10^{-7} \text{K}$ ) e do revestimento diamantífero ( $\sim 1,0 \cdot 10^{-6} \text{K}$ ) são diferentes, a temperatura ambiente, o que provoca dilatações mecânicas distintas [27,28]. A tensão superficial no tubo é superior à força de ligação entre os átomos de uma dada região do filme fino proporcionando trincas.

Na figura 4.8 é apresentada uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura com ampliação de duas mil vezes e o respectivo espectro Raman de uma amostra. Na imagem é retratado o que foi observado ao longo de toda a constituição do

tubo: fissuras, descascamento e baixa aderência do filme ao substrato. Observa-se boa qualidade diamantífera do filme através do espectro Raman.

A imagem de outra superfície diamantífera obtida por microscopia eletrônica de varredura está apresentada na figura 4.9 junto ao respectivo espectro Raman. Na figura, não notamos a presença de fissuras, assim como ao longo de todo o filme. No espectro Raman, pode-se observar que o filme trata-se de uma estrutura diamantífera.

Observa-se, de maneira geral, que os filmes que apresentam maior concentração de ligações  $sp^3$  demonstram-se, também, mais fissurados. Os casos dos tubos apresentados nas imagens das figuras 4.8 e 4.9 são exemplos. O revestimento do tubo de quartzo melhor sucedido no âmbito do não descascamento e boa aderência foi o filme diamantífero com maior concentração de hibridizações  $sp^2$ .

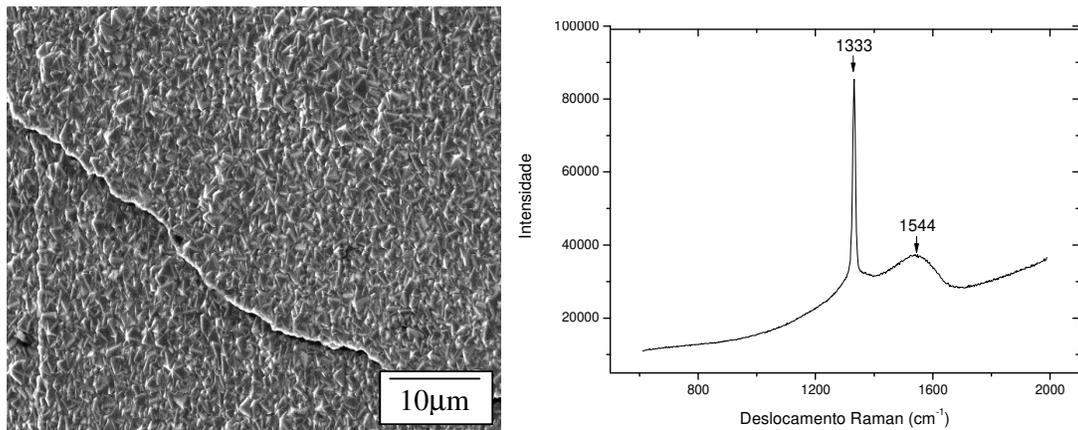


Figura 4.8: Imagem da superfície de uma amostra diamantífera com trincas e o respectivo espectro Raman do filme.

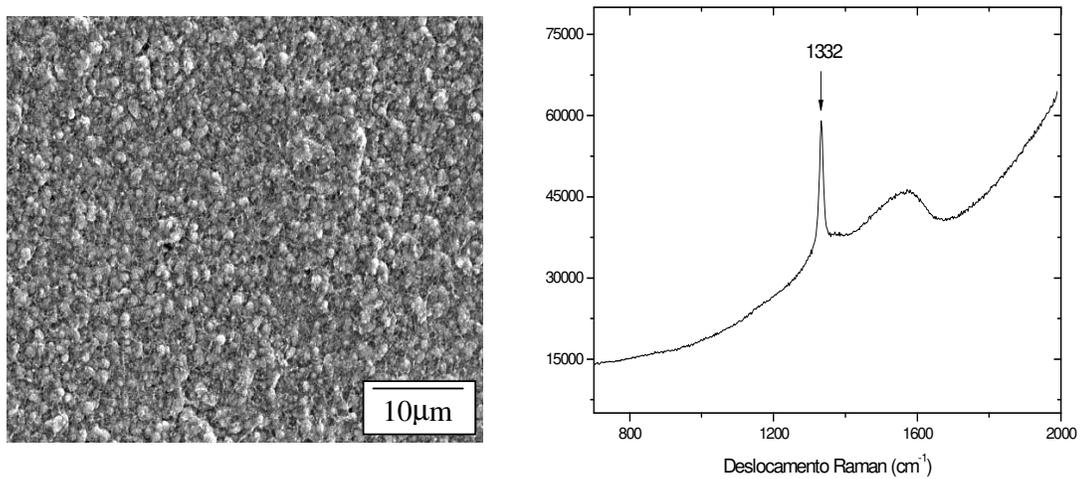


Figura 4.9: Imagem da superfície de uma amostra diamantífera e o respectivo espectro Raman.

O revestimento de tubos de quartzo por filmes diamantíferos de boa qualidade, sem trincas, precisa, muito provavelmente, de camadas intermediárias (iniciais) de filmes como o DLC. É possível alterar os parâmetros experimentais de um crescimento específico durante o processo de deposição com a finalidade de alterar a morfologia da superfície do filme.

### **4.3 Trabalhos futuros**

Uma vez projetado, construído o reator HFCVD e comprovada sua funcionalidade, existem inúmeras possibilidades de crescimentos de filmes diamantíferos que podem ser realizados. É necessário variar os parâmetros experimentais de crescimento sistematicamente e correlacionar esses com o filme depositado. Dentre as prioridades estão:

- (i) definir os parâmetros necessários para deposição de filmes altamente aderentes ao tubo;
- (ii) instalar novas linhas de gases que viabilizem deposições dopadas e/ou co-dopadas com boro, nitrogênio, argônio, enxofre e outros;
- (iii) realizar o crescimento de filmes diamantíferos nanoestruturados;
- (iv) montar eletrodos de diamante dopados com boro para uso eletroquímico;

### **4.4 Referências**

- [1]V. Baranauskas, H.J. Ceragioli, A.C. Peterlevitz J.C.R. Quispe. Properties of carbon nanostructures prepared by polyaniline. *Journal of Physics. Conference Series (Online)*. 71-74, (2007).
- [2]M. Roos, V. Baranauskas, M. Fontana, H.J. Ceragioli, A.C. Peterlevitz, Kanad, F.T. Degasperi. Electron field emission from boron doped microcrystalline diamond. *Applied Surface Science*. 7381-7386, (2007).
- [3]R. F. Teófilo, H.J. Ceragioli, A.C. Peterlevitz, L.M. Silva, F. S. Damos, M.M.C. Ferreira, V. Baranauskas, L. T. Kubota. Improvement of the electrochemical properties of as-grown boron-doped polycrystalline diamond electrodes deposited on tungsten wires using ethanol. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 1449-1457, (2007).
- [4]V. Baranauskas, H.J. Ceragioli, A. Peterlevitz, M.C. Tosin, S.F. Duran. Effects of argon dilution of an ethanol/hydrogen gas feed on the growth of diamond by hot-filament chemical vapor deposition. *Thin solid films*. 303-308, (2000)

- [5]V. Baranauskas, A. Peterlevitz, H.J. Ceragioli, L.T. Kubota, R.F. Teófilo. Processo de fabricação de eletrodos de diamante dopado para eletroquímica. Patente depositada no INPI, PI0600897-6. (2006).
- [6]V. Baranauskas, H.J. Ceragioli, A. Peterlevitz. Growth of self-supported diamond tubes in the hot-filament chemical vapor deposition system. *Diamond related materials*. 346-349, (2003)
- [7]S.B. Iyer. Hot-filament chemical vapor-deposition technique for diamond films. *Metals materials and processes*. 247-258, (1994).
- [8]L.S. Pan, D.R. Kaina: *Electronic Properties and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Boston, U.S.A. 115, (1995).
- [9]A. Glaser et al Deposition of uniform and well adhesive diamond layers on planar tungsten copper substrates for heat spreading applications. *Materials science and engineering b-solid state materials for advanced technology*. 186-192, (2006).
- [10]K.V. Ravi. Low-pressure diamond synthesis for electronic applications. *Materials science and engineering b-solid state materials for advanced technology*. 203-227, (1993).
- [11]V. A. Silva, et al Deposição directa de diamante CVD em compósitos cerâmicos Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*. 19, (2000).
- [12]L. Chen et al, Surface tension studies of (Si, N)-containing diamond-like carbon films deposited by hexamethyldisilazane, *Diamond and Related Materials*. 968-973, (2003).
- [13]T. Gries et al, Polarized micro-Raman spectroscopy for studying stresses in as-grown and tensile-tested diamond films, *Surface and Coatings Technology*. 2263-2267, (2008).
- [14]E. Kondoh, T. Ohta, T. Mitomo, K. Ohtsuka. Experimental and calculational study on diamond growth by an advanced hot filament chemical vapor-deposition method. *Journal of applied physics*. 705-711, (1992).
- [15]E.J. Corat, D.G. Goodwin. Temperature-dependence of species of concentrations near the substrate during diamond chemical vapor deposition. *Journal of applied physics*. 2021-2023, (1993).
- [16]M. Sommer, FW Smith. Activity of tungsten and rhenium filaments in CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixtures – importance for diamond CVD. *Journal of materials research*. 2433-2440, (1990).
- [17]T.D. Moustakas. The role of tungsten filament in the growth of polycrystalline diamond films by hot filament-assisted CVD of hydrocarbons. *Solid state ionics*. 861-868, (1989).
- [18]H. Matsubara, T Sakuma. Diamond deposition on cemented carbide by chemical vapor-deposition using a tantalum filament. *Journal of materials science*. 4472-4476, (1990).
- [19]S. Okoli, R. Haubner, B. Lux. Influence of the filament material on low-pressure hot filament CVD diamond deposition. *Journal de physique ii*. 923-930, (1991).
- [20]J. Bruckner, T. Mantyla. Diamond chemical-vapor-deposition using tantalum filaments in H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> gas mixtures. *Diamond and related materials*. 373-377, (1993).

- [21]F. Jansen, M.A. Machonkin, D.E. Kuhman. The deposition of diamond films by filament techniques. *Journal of vacuum science & technology a-vacuum surfaces and films*. 3785-3790, (1990).
- [22]F. Jansen, I. Chen, M.A. Machonkin. On the thermal-dissociation of hydrogen. *Journal of applied physics*. 5749-5755, (1989).
- [23]M. Koos, M. Veres, S. Toth, M. Fule. Raman spectroscopy of CVD carbon thin films excited by near-infrared light. *Carbon: the future material for advanced technology applications*. 423-445, (2006).
- [24]M.G. Donato, et al Spectroscopic investigation of homoepitaxial CVD diamond for detection applications. *Diamond and related materials*. 372-376, (2008).
- [25]S. Sciortino. Growth, characterization and properties of CVD diamond films for applications as radiation detectors. *Rivista del nuovo*. 1-89, (1999).
- [26]Gwénael Gouadec, Philippe Colombari. Raman spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. *Progress in growth and characterization of materials*. 1-56, (2007).
- [27]P.W.May, *Diamond thin films: a 21st-century material*, The royal society london. 473-495, (2000).
- [28]L. Pauling, B. Kamb. *Linus Pauling. Selected Scientific Papers*. World Scientific. (2001).

## **CAPÍTULO V: Considerações finais**

As propriedades únicas dos diamantes tais como, extrema dureza, inércia química, emissão de campo, larga banda proibida, biocompatibilidade, comportamento elétrico de isolante a metal, entre outras, atraem a atenção de pesquisadores de diversas áreas do conhecimento científico. A possibilidade de sintetizar estruturas diamantíferas de excelente qualidade sobre substratos tubulares em dimensões tais como deste trabalho amplia as fronteiras de aplicação de diamantes sintéticos em novos projetos de pesquisa. Diferentes estruturas diamantíferas podem ser produzidas dependendo da finalidade que se deseja aplicá-las.

As experiências iniciais realizadas neste trabalho propiciaram motivação para novas investigações científicas. As sintetizações de micro e nanoestruturas de carbono com diferentes tipos de dopagens sobre diversos tipos de substratos, por exemplo, deverão ser mais bem investigadas.

Os resultados das amostras policristalinas, obtidos via microscópio eletrônico de varredura e espectrômetro Raman, mostraram-se plenamente satisfatórios, tendo em vista que microestruturas diamantíferas bem homogêneas foram produzidas. Os resultados apresentados neste trabalho foram alcançados devido:

- Ao sistema de substrato rotativo (acoplamento de um pequeno motor elétrico externo ao substrato por atração magnética) que possibilitou o crescimento de filmes uniformes e com grãos homogêneos sobre tubos, utilizando-se apenas de dois filamentos.
- Aos sistemas triangulares com molas, montados para manterem os filamentos sempre esticados, que demonstraram boa eficiência durante os processos de crescimento.
- À medida da temperatura no interior dos substratos tubulares, essencial para o controle do processo de deposição.