

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

TESE DE DOUTORADO

**TÍTULO: DEPOSIÇÃO DE FILME DE DIAMANTE
POLICRISTALINO E DIAMOND-LIKE CARBON - DLC
POR CHAMA OXI-ACETILÊNICA**

*Este exemplar corresponde à redação
final da tese de doutorado defendida
pelo aluno Mario Susumo Haga e*

Aluno: Mario Susumo Haga

Área: Física atômica e molecular

Departamento de Eletrônica Quântica

Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP

Orientador: Prof. Dr. Yoshikazo Ernesto Nagai

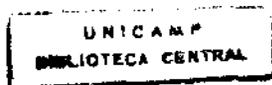
*aprovada pela
comissão*

julgadora.

25/03/97

Nagai

Campinas, fevereiro de 1997.





INSTITUTO DE FÍSICA
GLEB WATAGHIN

PARECER DE APROVAÇÃO DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE MARIO SUSSUMO HAGA

Data: 21 / 02 / 97

BANCA EXAMINADORA:

- Prof. Dr. Yoshikazo Ernesto Nagai (Orientador)

- Prof. Dra. Nélia Ferreira Leite

- Prof. Dr. Ioshiaki Doi

- Prof. Dr. Gilberto de Matos Gualberto

- Prof. Dr. Carlos Alberto Ferrari

**TÍTULO: DEPOSIÇÃO DE FILME DE DIAMANTE
POLICRISTALINO E DIAMOND-LIKE CARBON
- DLC POR CHAMA OXI-ACETILÊNICA**

Mario Susumo Haga

Orientador: Prof. Dr. Yoshikazo Ernesto Nagai

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Campinas, fevereiro de 1997.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Y. E. Nagai pela precisa orientação e ilimitada paciência, ao Prof. Dr. Carlos A. Ferrari pelo uso das dependências e equipamentos do laboratório e sugestões, ao Prof. Dr. Gilberto de M. Gualberto pelas sugestões, a Noêmia Watanabe, ao M. Avelar e ao P. H. Godoi pelas parcerias em trabalhos, ao Prof. Dr. C. K. Suzuki pelas importantes colaborações na realização e interpretações das difratometrias de raios-X, ao Prof. Fernando Iikawa pelos espectros Raman, aos professores J. Galego e J. A. Malmonge pelas medidas de indentações micro-Vickers, de resistividade, respectivamente, ao Prof. C. L. de Carvalho, a Sra. C. Aoki e Sra. R. Jacon pelas micrografias MEV, a UNESP, a UNICAMP pela oportunidade e ao CAPES pelo apoio financeiro, a D. Nair pela compreensão e estímulos, enfim, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão da tese.

SUMÁRIO

Sumário	i
Resumo	iv
Introdução	1
Capítulo 1. A chama oxi-acetilênica. O estudo das propriedades da chama para a deposição de diamante CVD e de DLC	8
1.1. O Método de deposição por chama oxi-acetilênica	8
1.2. Estrutura de uma chama de combustão oxi-acetilênica	13
1.3. A razão dos fluxos de volume $O_2 / C_2 H_2$ e a chama acetilênica	14
1.4. A chama oxi-acetilênica com cortina de argônio	16
Capítulo 2. O Substrato e o sistema de deposição.	19
2.1. Nucleação	20
2.2. Substratos testados	20
2.3. Temperatura do Substrato	23
2.4. As versões básicas do sistema de deposição desenvolvidas	24
2.5. O desenvolvimento do sistema com substrato rotativo	26
2.6. Medidas de fluxo de gases	28

Capítulo 3. Métodos de caracterização de filmes de diamante e de DLC	33
3.1. Difração por cristais	34
3.2. Difratorômetro de raios-X	35
3.3. Espectroscopia Raman	37
3.4. O espectro Raman do diamante	39
3.5. Unidades básicas de um espectrômetro	40
3.6. Espectro Raman de um filme de diamante CVD com presença de carbono amorfo	44
3.7. Espectro Raman de grafite e de carbonos amorfos	46
3.8. Medidas de dureza micro-Vickers	47
3.9. Medida de resistividade elétrica	49
3.10. Microscopia eletrônica de varredura - MEV	50
Capítulo 4. O diamante: A deposição e caracterização	53
4.1. O filme de diamante CVD auto-sustentado	53
4.1.1. Micrografias MEV do filme de diamante CVD	56
4.1.2. O carbono amorfo no filme de diamante CVD auto-sustentado	57
4.1.3. Difratorometria de raios-X do diamante CVD	58
4.2. Aderência do filme de diamante CVD em substrato de carbetto de tungstênio pelo método de chama oxi-acetilênica com cortina de argônio	62
4.2.1. Micrografia MEV dos efeitos de indentação no filme de diamante CVD aderido em carbetto de tungstênio	64
4.2.2. Difratorograma de raios-X do diamante CVD aderido em carbetto de tungstênio	65
Capítulo 5. A deposição de DLC - diamond-like carbon pelo método de chama oxi-acetilênica	67
5.1. A micrografia MEV do filme de DLC	68

5.2. A difratometria de raios-X do filme de DLC	69
5.3. O espectro Raman do filme de DLC	70
5.4. Propriedades mecânicas, elétricas e aspectos do filme de DLC depositado	71
5.5. O glassy carbon	72
Conclusões	74
Apêndice 1. O diamante CVD e o diamond-like carbon - DLC	77
Apêndice 2. Composição química, classificação e propriedades do diamante	83
A.2.1. Tipos de diamante natural e sintético	84
A.2.2. Estrutura cristalina e densidade	85
A.2.3. Propriedades mecânicas	87
A.2.4. Propriedades ópticas	88
A.2.5. Propriedades térmicas e elétricas	89
Summary	90
Referências Bibliográficas	92

RESUMO

Avanços recentes no processo CVD (chemical vapor deposition) para a deposição de diamante e de DLC (diamond-like carbon), à baixa pressão, têm atraído para este campo muitos pesquisadores dos meios acadêmicos e industriais. As propriedades físicas e químicas excepcionais tornam estes materiais muito estratégicos para aplicações científicas e tecnológicas.

No presente trabalho de Tese, o método de chama oxi-acetilênica tem sido aplicado para depositar filmes de diamante policristalino e de DLC. Amostra típica de diamante auto-sustentado tem sido obtido em deposições sobre substrato de TiN a 800 °C, usando um sistema de refrigeração à água e com queimadores com gases pré-misturados. A razão O_2/C_2H_2 foi definida em torno de 0,9 com fluxo de oxigênio de 670 sccm para deposições por cerca de três horas. O filme espesso, destacado do substrato, foi caracterizado por difração de raios-X em uma nova metodologia para matrizes de materiais amorfos com diferentes densidades de partículas de diamante. A varredura do estreito feixe de raio-X é procedida, ponto a ponto, ao longo do diâmetro da amostra.

Desta forma, a fração da fase cristalina tem sido mapeada em toda a extensão da amostra e quantificada relativamente à fase amorfa.

Para a deposição do filme de DLC, o método de chama oxi-acetilênica usual foi modificado para comportar movimento rotacional dos substratos, a velocidades altas comparadas às rotações aplicadas aos substratos para fins de proporcionar deposições uniformes. Filme de DLC típico tem sido depositado, por um período de três horas, sobre substrato de carbeto de tungstênio (WC) a 820 °C e rotação do substrato mantida a cerca de 600 rpm. A razão O_2/C_2H_2 de 0,85 é menor do que na deposição de diamante. O filme polido e bem aderido à superfície do substrato de WC foi identificado como sendo DLC por espectroscopia Raman. O teste de dureza e medidas de resistividade elétrica apresentam resultados consistentes com as mesmas propriedades exibidas por filmes de DLC obtidos por métodos mais tradicionais.

A precisão no controle do fluxo de gases, exigida em deposições de diamante e de materiais correlatos, foi obtida conectando-se dois rotâmetros em paralelo, um para fluxos de maior volume e o outro para fluxos menores, cada qual calibrada, especificamente de maneira direta, para cada gás. Além do fluxo de gás, o controle de temperatura do substrato, independentemente das características da chama, constitui alguns problemas práticos. Associando propriedades térmicas de materiais, a geometria e a teoria de condutividade térmica, foi desenvolvido um sistema que permite estabilidade de altas temperaturas do substrato por longos períodos de deposição.

Palavras-chaves: diamante sintético, chama oxi-acetilênica; CVD (chemical vapor deposition) DLC (diamond-like carbon); carbono amorfo

Introdução.

O diamante, entre todos os sólidos cristalinos, tem-se constituído em alvo de especial interesse, a princípio para aplicações em joalheria e, mais recentemente, em função das propriedades físicas e químicas excepcionais em aplicações científicas e tecnológicas (18, 28).

O diamante tem excelente transparência para um largo espectro e é quimicamente inerte tanto para ácidos como para alcalinos, além de ser um excelente isolante elétrico e condutor térmico. Dopado com boro, adquire propriedades semicondutoras.

A estrutura cristalina é cúbica de face centrada típico diamantino (Apêndice 2), envolvendo ligações tetraédricas covalentes fortes tipo sp^3 , o que explica a sua alta dureza. Estas, entre outras propriedades, têm sido estratégicas em aplicações na micro-eletrônica (13), em componentes ópticos, como elementos filtrantes para soluções químicas ácidas ou alcalinas (69) e revestimentos de dispositivos para fins de proteção aos ataques químicos ou físicos (52, 58).

No entanto, a ocorrência de espécies naturais é bastante rara e de difícil acesso. Estes fatores, aliados à importância desse material, têm

feito crescer cada vez mais o interesse pelo diamante sintético, em especial a partir da descoberta da sua constituição química em 1797.

Os primeiros resultados concretos sobre síntese de diamante foram obtidos em meados deste século, quase que simultaneamente, pelos distintos processos de alta e de baixa pressão, em trabalhos desenvolvidos no início da década de 1950 (Apêndice 1).

O processo de alta pressão predominou até recentemente, quando então os métodos à baixa pressão, conhecidos como CVD, estabeleceu-se como uma alternativa técnica e econômica para a síntese de diamante.

A partir dos primeiros resultados obtidos na síntese de diamante CVD por W. G. Eversole (5), e de DLC (5, 70), por F. H. Schmallenmeier, os métodos à baixa pressão permaneceram sem avanços significativos por quase três décadas posteriores. Praticamente, permaneceram trabalhando no assunto durante todo este longo período, somente os persistentes pesquisadores russos liderados por B. Deryagin (63) e J. C. Angus e colaboradores nos EUA (4), até a descoberta do papel do hidrogênio na síntese do diamante CVD e desenvolvimento de métodos com altas taxas de deposição.

A perspectiva do método CVD sofreu uma mudança radical a partir da série de publicações no início da década de 1980 por S. Matsumoto et al (36, 43, 44, 45), pesquisadores do "National Institute for Research in Inorganic Materials" do Japão. S. Matsumoto e seus colaboradores anunciaram altas taxas de deposição de diamante CVD por diversos métodos, desenvolvidos em trabalhos iniciados em 1974. A partir de então, o aumento de interesse pela síntese de diamante e de DLC foi uma consequência natural, sendo verificado pela grande quantidade de publicações em diversos países, inclusive no Brasil (7, 14, 15, 20, 25, 26, 54-56, 66-69, 73).

Paralelamente aos trabalhos com o diamante, em processos análogos, estudos de diferentes métodos de deposição de certas classes de carbono amorfo, em especial os de DLC (34), têm sido desenvolvidos com interesse crescente.

Embora amorfo e, nas formas pura a-C ou contendo hidrogênio (a-C:H) em torno de 10 % (24), o DLC apresenta propriedades próximas às do diamante, como a inércia química tanto para ácidos como para alcalinos, a dureza peculiar, a alta condutividade térmica e a alta resistividade elétrica, entre outras (70).

Por outro lado, tanto quanto o diamante sintético, a possibilidade de manipulação de uma ou mais propriedades do DLC, com dopagens de determinados elementos (29) ou, a possibilidade de controle de hidrogênio para a obtenção de materiais diferenciados para aplicações específicas, são fatores, entre outros, que chamam atenção e explicam o interesse que se tem verificado em meios industriais e acadêmicos.

O DLC, embora referido por F. H. Schmallenmeier já na década de 1950, passou a ser melhor compreendido somente muito tempo depois com o modelo de "constraint-counting", introduzido por J. C. Phillips em 1979 e complementado por J. C. Angus e C. C. Janssen em 1988 (4).

De acordo com o modelo, na estrutura de DLC tipo a-C:H, coexistem núcleos de carbono formados em redes randômicas de ligações covalentes trigonais sp^2 e tetragonais sp^3 , mecanicamente comprimidos, com átomos de hidrogênio distribuídos entre eles, e que são responsáveis pela estabilização dos núcleos de carbono com ligações covalentes tetragonais sp^3 .

O DLC tipo a-C, portanto, sem o hidrogênio estabilizador dos núcleos de carbonos com ligações covalentes sp^3 , também pode ser sintetizado, ainda com a coexistência dos dois tipos de núcleos carbônicos como no caso de a-C:H. Neste caso, constituindo-se maioria,

os núcleos de carbono com ligações sp^3 formam agrupamentos, ou até domínios com certa cristalinidade.

A preparação de DLC, na forma pura ou hidrogenada, depende dos parâmetros de um determinado método, ou do método em si, como no caso sputtering por magnetron que deposita filmes DLC contendo pouco hidrogênio.

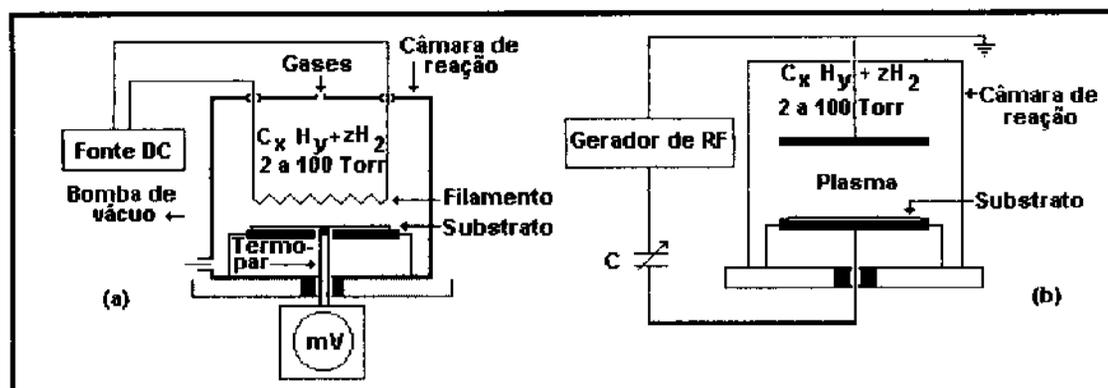


Fig. 1. (a) Esquema do reator para deposição de diamante CVD assistido por filamento quente. (b) Diagrama esquemático de um reator típico utilizado na deposição de diamante CVD com plasma ativado por rádio-freqüência.

Os processos CVD de deposição de diamante e de DLC a baixa pressão, baseiam-se, essencialmente, na produção de radicais carbônicos de alto potencial químico, produzidos a temperaturas superiores a $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ e posterior captura dos mesmos por perda de energia em uma superfície de um substrato, apropriado e devidamente preparado, respeitadas as condições básicas dos parâmetros envolvidos no mecanismo para cada fim (25, 26).

Essencialmente, todos os métodos de deposição de diamante, à baixa pressão, são do tipo CVD, variando-se além dos insumos, os

métodos de produção dos radicais carbônicos precursores, tais como: CVD assistido por filamento quente (46), CVD com plasma ativado por RF (11), CVD assistido por descargas DC em gases (45), CVD com jato de plasma (53), CVD com chama oxi-acetilênica (33, 61), CVD assistido por micro-ondas (70) e outras variações.

O método HF-CVD, por exemplo, esquematizado na Fig. 1.a, tem o processo de deposição de diamante a partir dos radicais carbônicos produzidos por ativação térmica de gases, assistida por um filamento a uma temperatura em torno de 2200 °C. A pressão da câmara de reação é mantida entre 2 a 100 Torr.

No método CVD com plasma produzido por RF esquematizado na Fig. 1.b, a produção dos radicais ocorre a partir da ativação das moléculas dos gases por rádio-frequência. Assim todos os métodos alternativos, como o do assistido por micro-ondas, têm um processo próprio de ativação de moléculas, como o de microondas ou de chama oxi-acetilênica em atmosfera livre, este último, objeto de estudos do presente trabalho.

Nos métodos CVD de deposição de diamante e de DLC, os radicais de alto potencial químico são incididos sobre a superfície "fria" de um substrato com certa velocidade, porém, com a energia muito inferior em relação à requerida para uma implantação iônica. Estes precursores incidentes, por um processo de perda de energia, são capturados pela superfície do substrato, durante a nucleação, e pelo próprio material do filme durante a deposição, sob diversas formas de carbono sólido e, entre elas numa forma metaestável, como a do diamante, ou numa fase amorfa como a do DLC.

O processo PVD - sputtering, de Physical Vapor Deposition, aplica-se como uma das técnicas, também à baixa pressão, é uma alternativa

para a deposição de DLC, assim como por eletroquímica para crescimento de filmes de carbono com certa cristalinidade (54).

O método de chama, embora apresente uma boa taxa de deposição para o diamante CVD, não consta como uma das alternativas para a deposição de DLC e, mesmo para o diamante CVD, o método de chama ainda apresenta problemas importantes a serem resolvidos (25, 50).

Muitos estudos sobre o método de chama oxi-acetilênica têm sido desenvolvidos para resolver os problemas e a obtenção de filmes de diamante de alta qualidade, desde o primeiro trabalho desenvolvido por Y. Hirose e S. Amanuma (41), como o de K. A. Snail e C J. Craigie (61) com um estudo de deposição por chama turbulenta, T. Abe et al (2) com estudo de efeitos da pré-oxidação da superfície do substrato de molibdênio ou a utilização de uma chama com cortina de gases inertes (1) e M Murayama e K. Uchida com desenvolvimento de queimadores especiais (50), ou ainda os importantes trabalhos com chama oxi-propileno de H. S. Shin e D. G. Goodwin (60) e com chama oxi-metano de J. S. Kim e M. A. Cappelli (38).

No Brasil, este mesmo método foi anunciado em 1992 por V. J. Trava-Airoldi et al (67) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, assim como resultados de outros importantes trabalhos realizados com outros métodos CVD em diversas publicações (66).

Como principais desvantagens do método de chama, com substrato estático, podem ser citadas a restrição da área depositada, pela própria configuração geométrica da chama em queimadores convencionais, e a existência de uma distribuição radial do tamanho e de densidade dos micro-cristais depositados, que variam em função da distância relativa à região central da chama. Acrescentamos no presente

trabalho a existência de uma distribuição, também radial, de uma razão entre as fases cristalina e amorfa.

No presente trabalho apresentamos um estudo sobre a ativação por chama, a sua geometria e as características essenciais ao método (Capítulo 1), o material e preparação de substratos, assim como o sistema de deposição do diamante CVD e DLC (Capítulo 2) com os detalhes de construção e soluções dos problemas referentes ao sistema de substrato rotativo.

As caracterizações dos diversos materiais depositados, principalmente os resultados de análises do filme de diamante policristalino auto-sustentado e de diamante policristalino aderido em carbeto de tungstênio são apresentados e discutidos no Capítulo 3.

O filme auto-sustentado de diamante CVD, depositado em substratos de carbeto de tungstênio revestido de nitreto de titânio estáticos, foram caracterizados quanto à cristalinidade com micrografias MEV e difração de raios-X, de acordo com a posição radial, analisando-se a razão fase cristalina / fase amorfa (73).

O filme de diamante aderido em substrato de carbeto de tungstênio foi identificado por difratometria de raios-X, e submetido a testes de indentação para estudos da propagação dos seus efeitos e analisadas em micrografias MEV (26), assim como o estudo sobre o DLC depositado são tratados no Capítulo 4.

Os resultados dos estudos sobre vários aspectos da deposição de diamante CVD e de DLC (Capítulo 5) pelo método, principalmente a de DLC sobre substrato de WC rotativo, são compatíveis com os obtidos por autores utilizando outros métodos (31, 41).

Capítulo 1

A chama oxi-acetilênica. Estudo das propriedades da chama para a deposição de diamante CVD e de DLC.

Diversos aspectos e propriedades da chama são fundamentais para a nucleação e deposição de diamante e de DLC, porém, as propriedades termoquímicas da reação de combustão e definições paramétricas para a produção e a ativação de radicais são fundamentais. Desde a escolha da substância orgânica combustível, a definição da razão oxigênio / acetileno, assim como a velocidade de saída dos gases pelo queimador devem estar dentro de certos padrões para estabelecer condições coerentes com às exigências do método.

1.1. O Método de deposição por chama oxi-acetilênica

O método para deposição de diamante por chama oxi-acetilênica foi descoberto por Y. Hirose e seus co-autores (3, 33, 36) em

1988 e, seus resultados confirmados por J. E. Butler et al (13) no mesmo ano. No Brasil, V. J. Trava-Airoldi et al (67) apresentaram os primeiros resultados em publicação no começo desta década.

Como todo processo CVD de deposição de diamante, o método de chama também necessita de precursores para uma posterior captura, por um processo de perda de energia, em substratos apropriados e devidamente preparados (42).

O sistema utilizado para a deposição de diamante e de DLC por chama oxi-acetilênica, pode ser melhor compreendido pelo esquema da Fig. 1.1. Os gases acetileno e oxigênio, com fluxos controlados por rotâmetros, são pré-misturados no tubo Venturi do próprio maçarico, numa razão O_2 / C_2H_2 ideal para a síntese de diamante ou deposição de DLC. As chamas são muito específicas para cada finalidade, com estrutura e propriedades bem definidas, principalmente, em função da produção e ativação dos radicais essenciais.

A principal diferença em relação aos outros métodos CVD com câmara de reação e controle externo de energização dos radicais, no método de chama o próprio calor de reação, ao ar livre, é o responsável pela produção e ativação de radicais carbônicos, constituindo-se num fator complicador adicional no controle de parâmetros experimentais envolvidos. No entanto, à parte o método de ativação dos radicais, as deposições ocorrem exatamente em processo idêntico ao descrito na introdução para os métodos HF - CVD e RF - CVD, isto é, a deposição de carbono sólido a partir da fase vapor.

Nesse processo, uma temperatura acima de 2000 °C é exigida para os radicais e, a deposição ocorrer sobre numa superfície de um substrato mantido a uma temperatura entre 650 e 900 °C, dependendo da finalidade, se para o diamante, ou para o DLC.

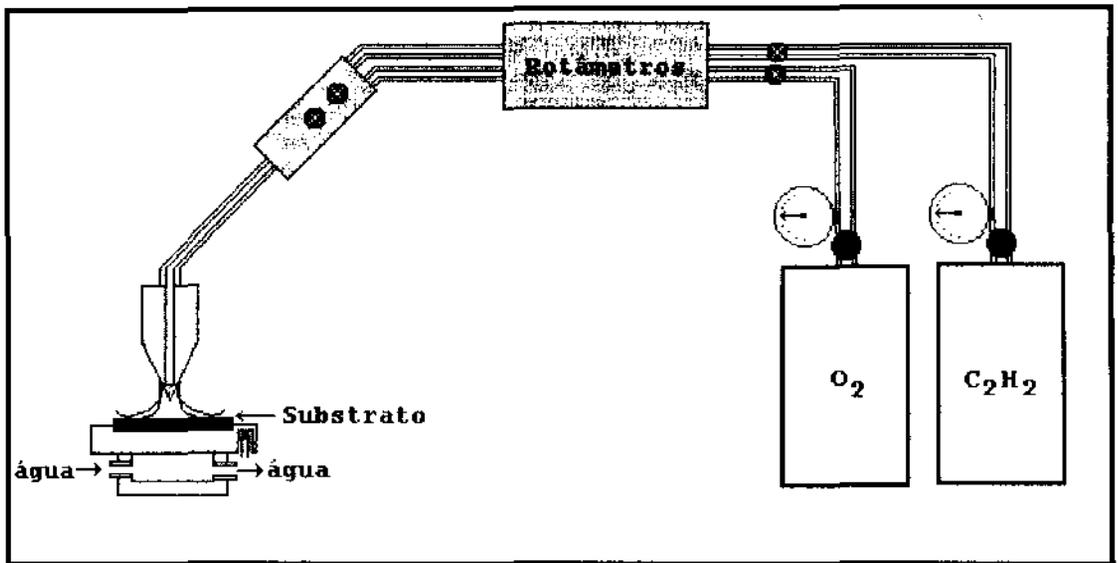


Fig. 1.1. Esquema do sistema de deposição de diamante e de DLC por chama oxi-acetilênica,

Teoricamente, embora qualquer substância orgânica pode servir de combustível para a chama, devido a impossibilidade de estabelecer um controle externo no potencial químico dos radicais, a escolha de um hidrocarboneto com alto calor de reação de combustão como o acetileno, constitui-se num fator determinante na definição da qualidade da chama com o perfil térmico exigido pela termodinâmica da deposição de diamante.

O perfil térmico da chama oxi-acetilênica, ideal para a deposição e rica em acetileno, porém não saturada em radicais hidrocarbonetos, com a razão O_2 / C_2H_2 entre 0,85 e 0,95, pode ser compreendida através da esquematização gráfica da Fig. 1.2.

A região próxima ao bico do queimador é a que apresenta temperaturas mais altas, em torno de $3000\text{ }^\circ\text{C}$ e, a mesma decresce exponencialmente em função da distância ao ponto de ignição, correspondente ao cone central.

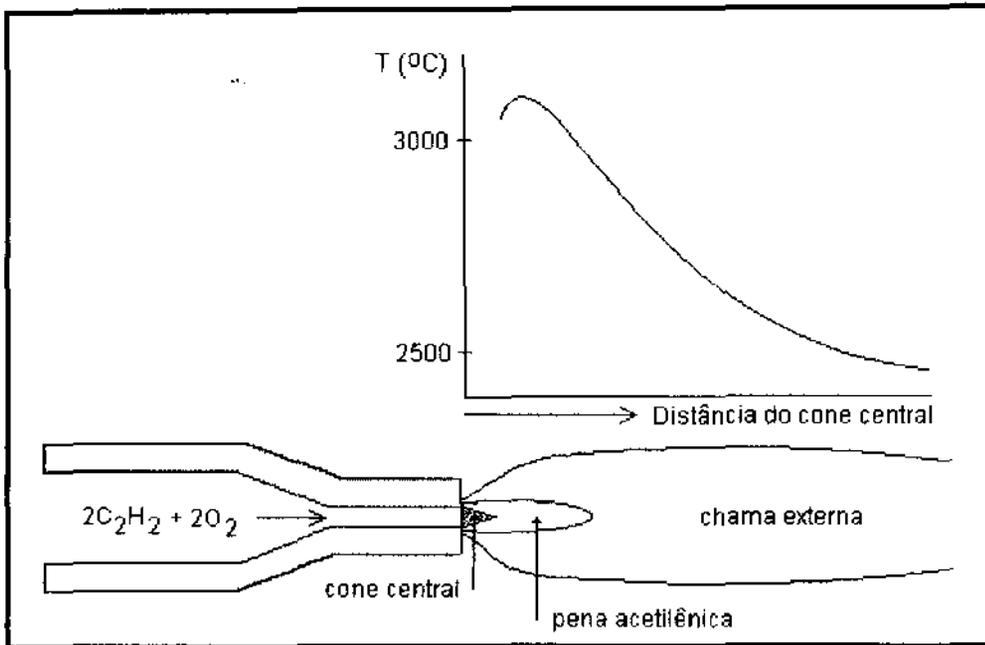


Fig. 1.2. Perfil térmico da chama oxi-acetilênica em função da distância relativa ao cone central (57).

A alta temperatura da chama oxi-acetilênica, relativamente à chama de outras substâncias orgânicas, sustenta uma condição mais favorável à deposição de diamante por este método e, tal fato, deve-se a forma estrutural da molécula e a respectiva energia de dissociação. O acetileno, com a forma molecular C_2H_2 , envolve uma tripla ligação covalente, $C \equiv C$, em orbitais tipo misto sp , com energia de dissociação da ordem de 890 kJ/mol (32), enquanto que a acetona, por exemplo, envolve somente ligações covalentes simples C-C, com energia de dissociação da ordem de 370 kJ/mol.

As chamas, com temperatura dos radicais mais próxima à da captura, não proporcionam condições para a deposição. Tal fato é verificado, empiricamente, quando o processo é seriamente

comprometido em decorrência da presença de acetona em quantidade, produzindo uma chama mais fria, mesmo mantidos constantes os demais parâmetros.

Se a temperatura da chama oxi-acetilênica pode atingir valores acima de 2430 °C com oxigênio puro, com o ar a mesma abaixa para valores em torno de 1530 °C (32). A temperatura da chama de acetona com oxigênio puro atinge 1500 °C e, com o ar deve abaixar para valores próximos a 800 °C. Esta diferença é suficiente para a temperatura da chama oxi-acetilênica atingir níveis mais baixos quando ocorrer maior concentração de acetona no gás acetileno.

Na fase final da reserva de acetileno no cilindro, verifica-se o arraste da acetona pelo acetileno, que pode ser coletada em parte e visualizada por uma simples armadilha transparente, disposta na linha de alimentação do gás combustível e mantida a 0 °C. Desta forma, é aconselhável não utilizar o acetileno do cilindro até o esgotamento total do conteúdo, pois, por medida de segurança, este gás é acondicionado por absorção atômica em acetona.

A ligação do tipo C = C tem uma energia de dissociação, também relativamente alta, da ordem de 680 kJ/mol, porém, muito dos compostos orgânicos envolvem somente ligações simples tipo C-C, como o metanol, o etanol, o etileno, entre outros, que por conseqüência, não tem as propriedades necessárias para a obtenção de uma chama apropriada.

Por outro lado, apesar destas limitações, importantes trabalhos têm sido desenvolvidos com gases alternativos, entre outros, como o da chama de metano por J. S. Kim e M. A. Cappelli (38) e a de propileno, em atmosfera de argônio a baixa pressão, por H. S. Shin e D. G. Goodwin (60) que conseguiram depositar filmes uniformes sobre grandes áreas.

1.2. Estrutura de uma chama de combustão oxi-acetilênica

Diferentemente da maioria das chamas, a oxi-acetilênica apresenta uma característica bastante peculiar, permitindo definir nitidamente uma geometria bastante característica, cujo perfil térmico é apresentado na Fig. 1.2 do item anterior, e que podem ser estabelecidas em função das razões $O_2 / C_2 H_2$: a) A região de ignição, junto à saída do bico do queimador, conhecida como cone central; b) A da chama incompleta, rica em radicais, conhecida como pena acetilênica; c) A da chama completa, correspondente à região externa envolvendo as demais e com a participação do oxigênio atmosférico na reação.

A Fig. 1.3 ilustra, esquematicamente, as regiões de uma chama com as propriedades necessárias ao processo e as respectivas reações químicas. Junto à saída do bico do queimador, ocorre a região de ignição caracterizada pela proporção acetileno/oxigênio da pré-mistura, conhecida como cone central e é a responsável pela manutenção da chama. Externamente, envolvendo as demais regiões, existe uma região com a participação do oxigênio atmosférico, onde se completa a reação de combustão, dada pela estequiometria de reação $C_2H_2 + (5/2) O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O + \text{Energia}$. No entanto, entre o cone central e a chama externa, pode existir, conforme condições paramétricas, uma região de reação incompleta, contendo radicais essenciais à deposição de diamante e de DLC. Esta região é conhecida como pena acetilênica, contendo entre outros, os radicais OH, CH, H, O (47), e portanto, corresponde a fração da chama diretamente responsável pelo processo de deposição. As definições da estrutura da chama conforme a Fig. 1.3, por exemplo em combustão de GLP (gás liquefeito de petróleo) não são observadas, podendo ser distinguidas somente as regiões correspondentes ao cone central e chama externa.

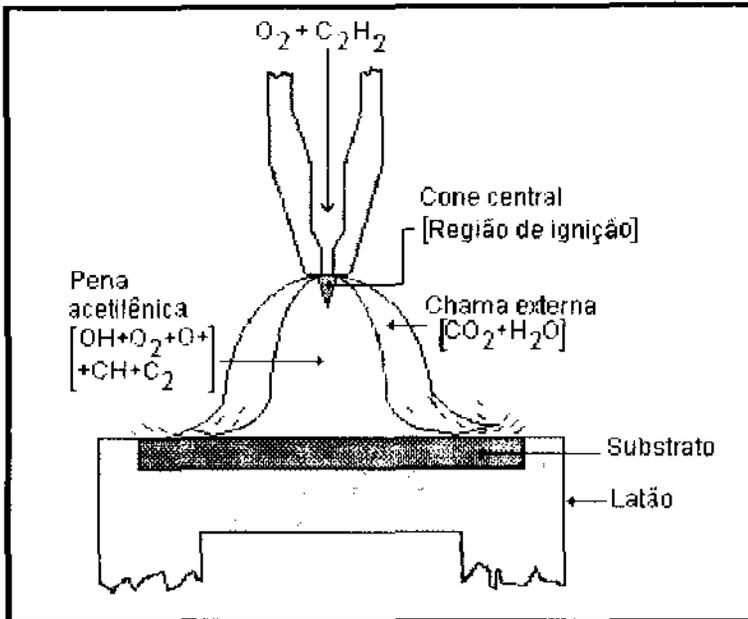


Fig. 1.3. A estrutura, a reação química e a produção dos principais radicais da chama oxi-acetilênica necessários para a deposição de diamante CVD e de DLC.

1.3. A razão $O_2 / C_2 H_2$ e a pena acetilênica

A definição da estrutura de uma chama é uma função da razão $O_2 / C_2 H_2$ dos gases pré-misturados, conforme podem ser verificadas nas ilustrações da Fig. 1.4. Quando a reação ocorre com supersaturação de hidrocarbonetos, com a razão $O_2 / C_2 H_2 < 0,75$, a chama assume uma coloração alaranjada (Fig 1.4.a), podendo chegar a produzir até mesmo a fuligem, própria de reação deficitária em oxigênio. Naturalmente, é uma chama imprópria para a deposição de diamante, ou outra forma interessante do carbono.

A chama apropriada para a deposição corresponde àquela que se encontra esquematicamente ilustrada na Fig. 1.4.b. Compreende a chama analisada na Fig. 1.3 com as três regiões bem definidas. A razão

específica para O_2 / C_2H_2 deve ser mais estreita, no intervalo em torno de 0,85 a 0,95 para o diamante e de 0,75 a 0,85 para o DLC.

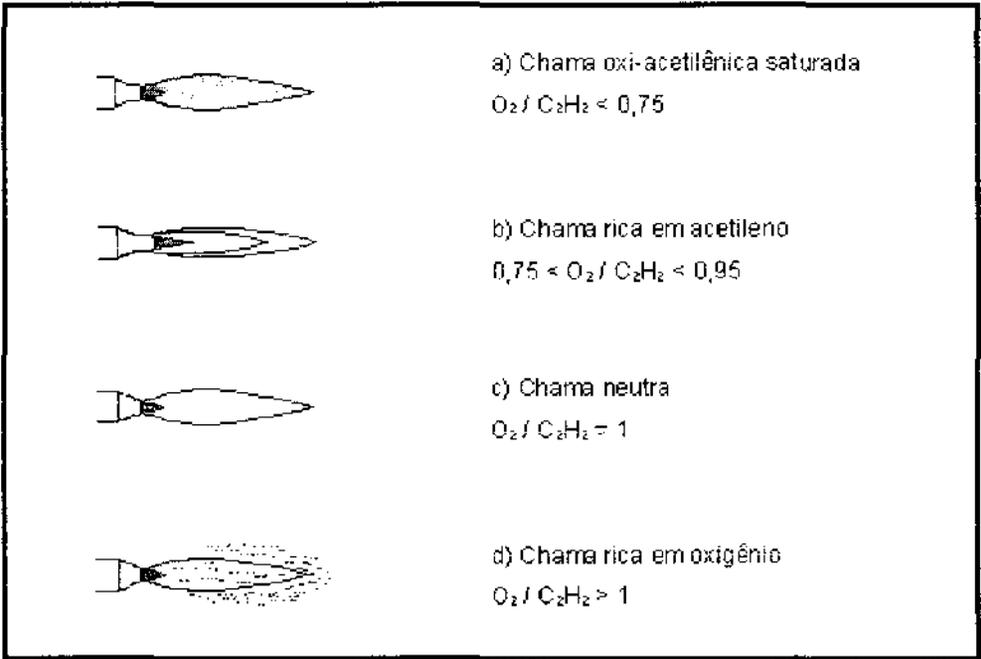


Fig. 1.4. Aspectos visuais da chama oxi-acetilênica em função da razão O_2 / C_2H_2 , com fluxo da mistura gasosa laminar. Chama com supersaturação de hidrocarbonetos (a); chama ideal para as deposições de diamante e de DLC (b); Chama neutra com a razão $O_2 / C_2H_2 = 1$ (a); Chama rica em oxigênio (d).

Para uma razão de fluxos de volume $O_2 / C_2H_2 = 1$, a chama é neutra e destituída da pena acetilênica (Fig. 1.4.c), sendo portanto, como a correspondente à Fig. 1.4.a, inapropriada para a deposição de diamante ou outras formas de carbono sólido.

Finalmente, quando $O_2 / C_2H_2 > 1$, obtém-se uma chama rica em oxigênio e ocorre ataque às diversas formas de carbono depositado,

desde uma simples fuligem até o filme de diamante, promovendo um “etching” generalizado. Mesmo na condição de chama laminar, para $O_2 / C_2H_2 > 1$, a mesma passa a apresentar características de uma chama não estável (Fig. 1.4.d), podendo até promover oxidação do próprio material do substrato.

1.5. A Chama Oxi-Acetilênica com Cortina de Argônio

Em condições normais, a participação do oxigênio do ar atmosférico é inevitável, estabelecendo a chama externa de combustão completa com produção de gás carbônico e água, e reduzindo a pena acetilênica que significa prejuízo na deposição.

A Figura 1.5 apresenta um desenho esquemático do bico do queimador e aspectos da chama oxi-acetilênica com cortina de argônio, desenvolvido neste trabalho. A chama externa não aparece e, a cortina de argônio circunda diretamente a pena acetilênica, enriquecendo-a com os radicais. Porém, há o risco de supersaturação em hidrocarbonetos que pode acarretar deposição de formas de carbono sólido indesejáveis junto com os micro-cristais de diamante.

Devido à complexidade, o recurso da cortina de argônio ainda encontra-se em fase de exploração, e a sua operação ainda deve ser melhor estudada e otimizada, principalmente, em virtude de seus efeitos diretos na taxa e qualidade de deposição.

Essencialmente, o queimador utilizado no presente trabalho é o de um maçarico comercial, modificado somente para incorporar os sistemas de injeção de argônio e o de refrigeração à água, providência última necessária para evitar o superaquecimento do corpo do maçarico e a conseqüente ocorrência de chama de retrocesso ou a pré-ignição no interior do bico.

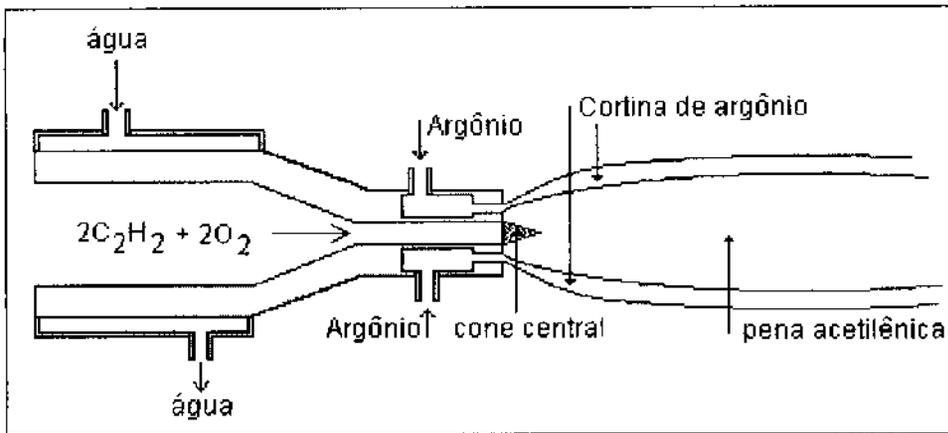


Fig. 1.5. Geometria da chama oxi-acetilênica com cortina de argônio e detalhes do sistema de injeção do gás argônio e refrigeração no bico do queimador.

As válvulas de controle, dos fluxos de oxigênio e acetileno, do próprio maçarico não são utilizados, permanecendo totalmente abertas durante a operação e substituídas nas suas funções pelo sistema injetor de gases construído. As definições das razões O_2 / C_2H_2 são bastante críticas. Dessa forma, os equipamentos para medições de fluxo de gases devem ter precisão suficiente para definir uma ordem de centésimos para tais razões. No entanto, devido a indisponibilidade de fluxímetros de precisão, foi desenvolvido um sistema de rotâmetros com ajuste fino nas medidas do fluxo de acetileno, cuja descrição encontra-se detalhado no capítulo de instrumentação. Ainda assim, o ajuste final deve ser empírico, envolvendo muita observação de natureza experimental de diversos aspectos visuais da chama e a relação com a qualidade das respectivas deposições.

Além desta proposta de cortina de gases inertes de Abe e colaboradores (1), outros estudos sobre aperfeiçoamento do método têm sido apresentados em diversas publicações.

A chama turbulenta, com velocidade de saída dos gases acima de 70 m/s e número de Reynolds entre 5900 e 12200, foi uma variante estudada por K. A. Snail e C. J. Craiggie (61), obtendo-se um filme de diamante de boa uniformidade e qualidade óptica, porém, com uma perda significativa na taxa de deposição. Nestas condições, a relação adsorção/dessorção fica prejudicada em função da velocidade de incidência dos radicais sobre a superfície do substrato.

A velocidade com que os radicais atingem a superfície do substrato influi na relação absorção/dessorção do carbono no processo de deposição. Desta forma, a maioria dos pesquisadores envolvidos tem trabalhado com chama não turbulenta, isto é, com velocidade de saída da mistura oxigênio/acetileno, mais a de hidrogênio, se for o caso, em torno de 40 m/s e número de Reynolds abaixo de 2000. As chamas com valores abaixo dos acima referidos parâmetros, normalmente, ocorre instabilidade de difícil controle, e a mesma pode extinguir-se ao aproximar o bico do queimador ao substrato. Desta forma, o esforço de muitos tem se orientado para se obter filmes de diamante de qualidade e alta taxa de deposição com chama laminar, aperfeiçoando a instrumentação para buscar maior uniformidade e aumentar a área depositada como o desenvolvimento de tocha para "Flat Flame" de M. Murayama e K. Uchida (50).

Capítulo 2

O Substrato e o sistema de deposição.

No método de chama, o difícil controle dos elementos como o oxigênio do ar e a exposição do substrato à alta temperatura, restringem a seleção de materiais para o método. Na maioria dos métodos CVD, a possibilidade de proceder um controle externo da temperatura do substrato, possibilita mais opções de material para tal fim. No método trabalhado, a própria chama é a fonte de calor necessário para aquecimento do substrato. Dessa forma, além da qualidade da chama pré-definida pelo estabelecimento da razão O_2 / C_2H_2 ideal para produção de radicais carbônicos de alto potencial químico pelo controle de fluxos dos gases reagentes para uma chama não turbulenta, embora alguns autores defendam a hipótese da nucleação ocorrer ainda na fase vapor, as propriedades do material do substrato e a qualidade da superfície de deposição, assim como a temperatura, são parâmetros importantes para complementar as condições de nucleação e de deposição de diamante e de DLC.

2.1. Nucleação

Um cristalito de diamante pode nuclear-se sobre a superfície de muitos materiais diferentes, naturalmente, num mecanismo distinto àquele que ocorre sobre a rede de diamante pré-existente. Entretanto, o arranjo atômico dos sitios de nucleação, sem sementes, é desconhecido. Por outro lado, sabe-se que micro-porosidades e micro-ranhas na superfície do substrato, assim como outros pré-tratamentos específicos podem favorecer a nucleação, além de certas propriedades de materiais e a temperatura podem ser mais ou menos apropriadas ao processo.

Materiais como o cobalto, o níquel, o ferro, entre outros, mesmo tendo ponto de fusão acima de 1000 °C, são problemáticos para a nucleação e deposição de diamante pelo método de chama em decorrência de suas propriedades químicas e/ou estruturais.

Outra propriedade importante é a da condutividade térmica. Materiais como o titânio, o quartzo, etc, tendo baixa condutividade térmica (35), dificultam demasiadamente o controle de temperatura e, conseqüentemente, a deposição.

2.2. Substratos testados

Embora referidos em publicações, o grau de dificuldades de alguns materiais foram verificadas, experimentalmente, neste trabalho. Por exemplo o cobre, além de ter o ponto de fusão de 1083 °C, portanto pouco acima da temperatura do substrato para a deposição, apresenta sério problema de oxidação, inevitável devido a presença do oxigênio, da pré-mistura e do ar atmosférico à alta temperatura, envolvido na reação química da chama oxi-acetilênica. A superfície não conserva a qualidade necessária para a deposição, chegando até a apresentar formações

acentuadas de películas de óxido que prejudicam qualquer tipo de deposição, além da fusão em decorrência de eventuais descontroles de temperatura.

Outro material testado foi a sílica vítrea. A sua baixa condutividade térmica, característica similar ao do titânio, faz elevar descontroladamente a temperatura e propicia somente deposição de carbono amorfo indesejável. Estes materiais, poderiam ser utilizados como substrato em dimensões de filmes finos, revestindo a superfície de algum material bom condutor térmico.

O silício, embora muito citado nas literaturas como um dos substratos ideais, nas nossas tentativas apresentaram problemas decorrentes de choque térmico, pois, a instrumentação desenvolvida não conta com um sistema de pré-aquecimento e de resfriamentos graduais. Ao ser exposto bruscamente à chama, a fina lâmina de silício disponível fragmentava-se. Lâminas pouco mais espessas tiveram maior resistência, porém, em número insuficiente para as experiências e investigações necessárias.

No presente trabalho foram utilizados o molibdênio, o carbeto de tungstênio comercial, com e sem filme de nitreto de titânio. Sobre o carbeto de tungstênio com filme de nitreto de titânio TiN, foram depositados filmes de diamante policristalino auto-sustentado e, sobre WC e molibdênio, filmes de diamante policristalino e de DLC aderidos.

O molibdênio, embora a superfície sob ação direta da chama não apresente maiores problemas de oxidação, as faces laterais mais expostas ao oxigênio atmosférico, a alta temperatura, sofre uma forte ação do oxigênio do ar. Este problema foi resolvido com encamisamento dos substratos de molibdênio com anel de latão. A aderência dos filmes depositados nesse substrato não foi possível. Os filmes de aparência cinza clara translúcida foi prejudicado por um sistemático processo de

fragmentação (64) durante a operação de esfriamento, de temperatura da ordem de 800 °C até a ambiente.

O filme de TiN, depositado sobre WC, é muito resistente às ações mecânicas, assim como o é aos ataques químicos a alta temperatura, mantendo a qualidade da superfície mesmo após algumas operações. Em média, permite em torno de cinco reutilizações, mantendo uma qualidade tal que possa formar filmes de diamante auto-sustentado.

Por outro lado, o carbeto de tungstênio exige tratamento superficial a cada deposição. As pastilhas de WC comerciais são polidos em uma das faces com pasta diamantada de granulidade da ordem de 5 a 6 μm , até obter um aspecto espelhante, porém, provocando micro-ranhas que podem favorecer a nucleação de diamante (9). As pastilhas de carbeto de tungstênio, adquiridos comercialmente, contém aglutinantes que podem ser de níquel ou de cobalto (71), elementos constantes como prejudiciais à deposição (16), sendo portanto necessário proceder um pré-tratamento químico superficial, submetendo-as a um ataque químico em banho de HNO_3 , diluído em água na proporção de 1:1, durante 10 a 15 minutos em ultra-som para remover o aglutinante das camadas superficiais. A ação química do ácido nítrico sobre os citados elementos nas camadas superficiais da pastilha, permite também provocar microporosidades que influenciam na aderência do diamante ou de DLC no substrato (49) ou proporcionam melhor aderência do filme de diamante CVD na superfície do substrato (16). A limpeza final do substrato de WC é feita em banho de acetona com aplicação de ultra-som por cerca de 30 minutos.

Além deste tratamento, embora existam resultados importantes de nucleação e aderência com interfaceamento diamante CVD / substrato (23, 48), ou pré-tratamentos (2), na presente etapa do trabalho não foram

ainda estudados. Porém, é um tema de muita importância que merece uma proposta de pesquisa mais específica.

2.3. Temperatura do substrato

Os substratos, tanto de WC ou de WC com filme de TiN, foram suportados, com ou sem interfaceamento com uma liga de prata (solda prata 45%), num porta substrato de latão com dimensões apropriadas para comportar um gradiente de temperatura, ideal para a estabilidade da temperatura do substrato entre os extremos quente e frio, isto é, da ordem de 800 °C até uma temperatura próxima à do ambiente.

Outros materiais, como o aço e o cobre também foram testados para compor o corpo do porta-substrato. Porém, devido às respectivas características dos materiais, foi muito complicado definir uma geometria que permitisse a estabilidade da temperatura do substrato. No caso do aço inoxidável, a sua baixa condutividade térmica exige uma distância reduzida entre a fonte quente e a fonte fria e com grande fluxo de água para refrigeração, estabelecendo um gradiente de temperatura muito acentuado e acarretando oscilações de temperatura do substrato muito acentuadas. Por outro lado, no caso do cobre, é verificado o problema inverso, isto é, um longo corpo para um gradiente de temperatura atenuado e um fluxo de água muito baixa, operando o sistema de refrigeração no limite do ponto de evaporação da água, igualmente não permitindo, como no caso do aço inoxidável, uma estabilidade de temperatura do substrato.

Dessa forma em ambos os casos, embora teoricamente possa ser projetado sem maiores problemas, um sistema de controle de temperatura razoavelmente estabilizada mostrou-se bastante complicada na prática. O latão com a condutividade térmica de $1,09 \times 10^2 \text{ W / K.m}$,

ou seja, da ordem de dez vezes mais condutor térmico do que o aço inoxidável (18Cr-8Ni) e quatro vezes menos do que o cobre, foi escolhido para se construir o corpo principal do porta-substrato, com um sistema de refrigeração à água à temperatura ambiente.

2.4. As versões básicas do sistema de deposição desenvolvidas

O presente projeto de diamante CVD, por chama oxi-acetilênica, teve como ponto de partida estudos experimentais com a montagem de um arranjo instrumental bastante simples. As fotografias da Fig. 2.1 retratam os sistemas desenvolvidos inicialmente desprovido de qualquer modificação, os parâmetros funcionais do maçarico oxi-acetilênico comercial foram estudados para estabelecer os limites experimentais do método. O controle, a monitoração e a estabilidade da temperatura do substrato, a qualidade da chama com a pena acetilênica e os radicais carbônicos e os limites da saturação em hidrocarbonetos, a velocidade de saída dos gases para chamas turbulenta e laminar, a distância entre o bico do queimador e o substrato, as propriedades de alguns materiais para substrato e a estabilidade da chama foram os principais itens estudados nessa etapa de trabalhos variando o diâmetro de saída dos gases pré-misturados de 0,6 a 1,0 mm.

Os principais problemas diagnosticados nestes trabalhos preliminares foram os que se referem a estabilidade da chama e da temperatura do substrato. O bico do queimador, exposto diretamente à chama, aquece-se demasiadamente (Fig. 2.1 a), tanto que provoca pré-ignição ou chama de retrocesso, induzindo estalidos ou até extinção da própria chama, principalmente quando as condições termodinâmicas da reação é alterada com a aproximação do substrato a uma distância da ordem de 5,0 mm do bico. Dessa forma, foi necessário providenciar um

sistema de refrigeração para o bico, feita conforme as ilustrações da Fig. 1.4 do Capítulo 1. A fotografia da Fig. 2.1 (b) refere-se ao sistema de deposição de diamante CVD por chama oxi-acetilênica com bico do maçarico refrigerado a água que é conduzida por finos tubos de cobre. Pode-se notar também um tubo capilar do sistema injetor de argônio, uma opção ao método de chama com cortina de gases inertes (1), recurso este que aumenta a pena acetilênica e proporciona deposição mais uniforme do filme de diamante sobre a superfície do substrato.

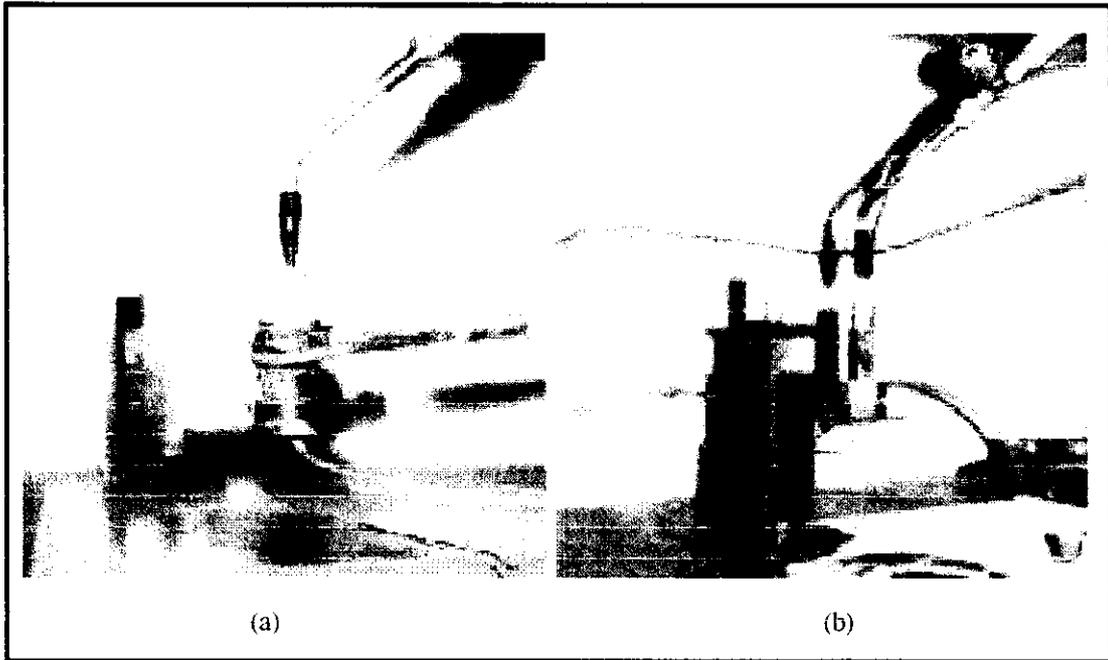


Fig. 2.1. (a) Fotografia do primeiro sistema utilizado para a deposição de diamante CVD com maçarico comercial sem modificações; (b) Fotografia do sistema utilizado para a deposição de diamante CVD com maçarico comercial com adaptações do sistema de refrigeração do bico e de injeção de argônio.

2.5. O desenvolvimento do sistema com substrato rotativo

O aperfeiçoamento para a adaptação do sistema de refrigeração para o suporte de substrato rotativo, introduzido no sistema, pode ser verificado na Fig. 2.2.

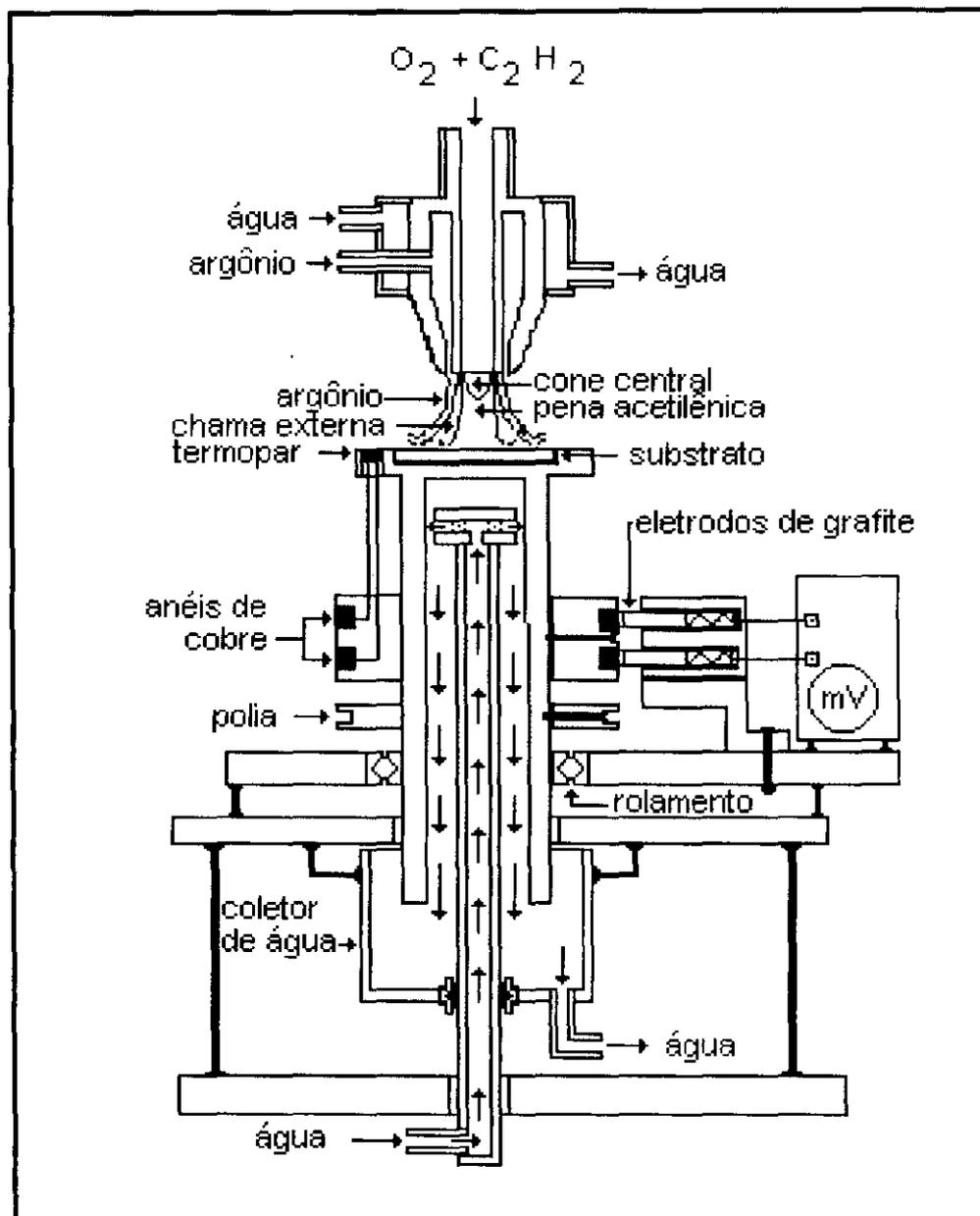


Fig. 2.2. Sistema de deposição de diamante CVD e de DLC por chama oxiacetilênica com substrato rotativo.

Para o controle da temperatura, além da regulação de vazão da água, o sistema foi projetado para posicionar convenientemente o jato de água, internamente ao longo do corpo do porta substrato, permitindo operar entre temperaturas próximas a do ambiente até acima de 900 °C.

A variante foi introduzida para resolver problemas decorrentes das limitações do controle de refrigeração somente por regulação de vazão da água e a potência da chama ser determinada somente pelas condições de produção de radicais carbônicos necessária à deposição de filmes de diamante e o de DLC. Sem este dispositivo, não raro era necessário manter a vazão da água em condições próximas à ebulição da água, causando instabilidade na temperatura do substrato, comprometendo definitivamente a deposição.

A água é conduzida por um tubo rígido de cobre, sem rotação, até a sua extremidade superior onde é esguichada lateralmente, na direção da parede interna do suporte de substrato, numa vazão tal que se evite turbulências, mesmo com o sistema em rotação. Um teste visual, substituindo o suporte de latão por um tubo de vidro de iguais dimensões, permitiu definir o fluxo apropriado para melhor controle da temperatura do substrato, com a água escorrendo sem turbulência ou problemas de outra natureza.

O tubo de cobre condutor de água, embora disposta de forma a não ter contato com o sistema rotativo, é montado no aparelho de tal forma que o esguicho possa ser localizado em diferentes posições relativas à fonte quente, ao longo e pelo interior do corpo do suporte, constituindo-se num recurso adicional ao processo de controle de temperatura do substrato.

A temperatura do substrato acima de 700 °C é medida com um pirômetro óptico e abaixo deste limite é monitorada com estimativas feitas com termopar, cuja ponta de prova foi colocada no corpo do

suporte, numa posição próxima ao substrato. A junção do termopar gira junto com o substrato, sendo necessário portanto, dispor de um conector elétrico entre o sistema rotacional e a base fixa. Esta conexão elétrica é feita por um sistema de escovas de grafite, fixas e pressionadas por molas sobre anéis de cobre rotativos e acoplados sobre um dispositivo de material eletricamente isolante preso ao suporte de substrato.

O fato de o termopar não se encontrar diretamente em contato com o substrato propriamente dito, existe a necessidade de calibração das leituras. Para tanto, foi utilizado um pirômetro infravermelho para se estabelecer a curva de correção necessária.

A rotação do sistema é proporcionada por um motor elétrico DC de zero a 24V por zero a 2,5 A. A variação da rotação permitida é de zero a 1200 rpm, sendo que as rotações entre 450 a 750 rpm são as mais apropriadas, isto é, são as que proporcionam maior qualidade do filme depositado sem causar prejuízos significativos na taxa de deposição.

A rotação da amostra é empregada no crescimento de monocristais por puxamento, mas a velocidades baixas, em geral da ordem de 1 rpm. Velocidades pouco maiores, da ordem de 10 rpm, são usadas no processo Verneuil para a fusão de sílica vítrea. Para efeito de uniformização da deposição CVD de filme de diamante, o substrato tem sido movimentado com velocidade de cerca de 0,3 rpm. Rotações da ordem de 600 rpm é, portanto, inteiramente inesperada para qualquer tipo de deposição de filme.

2.6. Medidas de fluxo de gases

As válvulas de controle dos fluxos de oxigênio e acetileno do próprio maçarico não são utilizados, permanecendo totalmente abertas durante a operação e substituídas nas suas funções pelo sistema injetor de gases

construído. O esquema da Fig. 2.3 ilustra o sistema de injeção e controle de fluxo de gases desenvolvido no presente trabalho em virtude de estabelecer melhor precisão na definição da razão O_2 / C_2H_2 . Para oxigênio e argônio, os respectivos fluxos são controlados apenas por rotômetros graduados nominalmente de 0 a 60 ln^* / h, e somente o acetileno é controlado com um rotômetro paralelo graduado de 0 a 15 ln/h que permite um ajuste fino do seu fluxo. O problema de pressão de saída entre os dois rotômetros, na unificação, foi resolvido com um tubo Venturi conforme detalhado na Fig. 2.3.

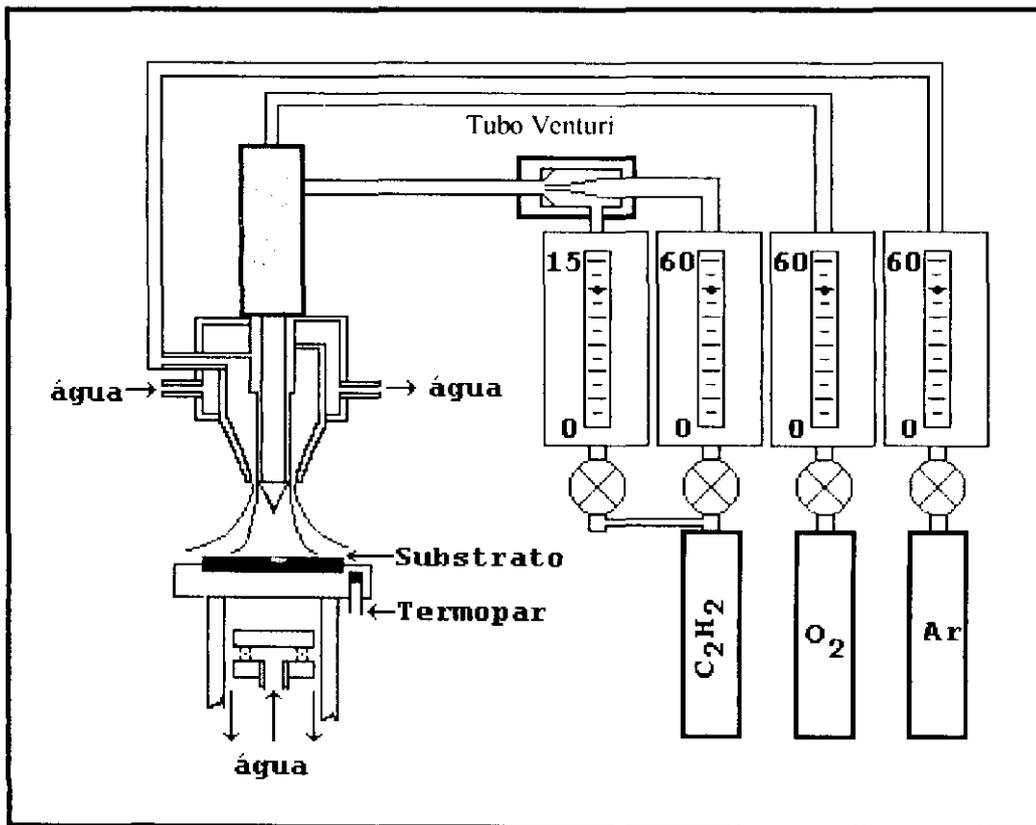


Fig. 2.3. Sistema de injeção de gases com controle por rotômetros e ajuste fino para o acetileno.

* Litros normais

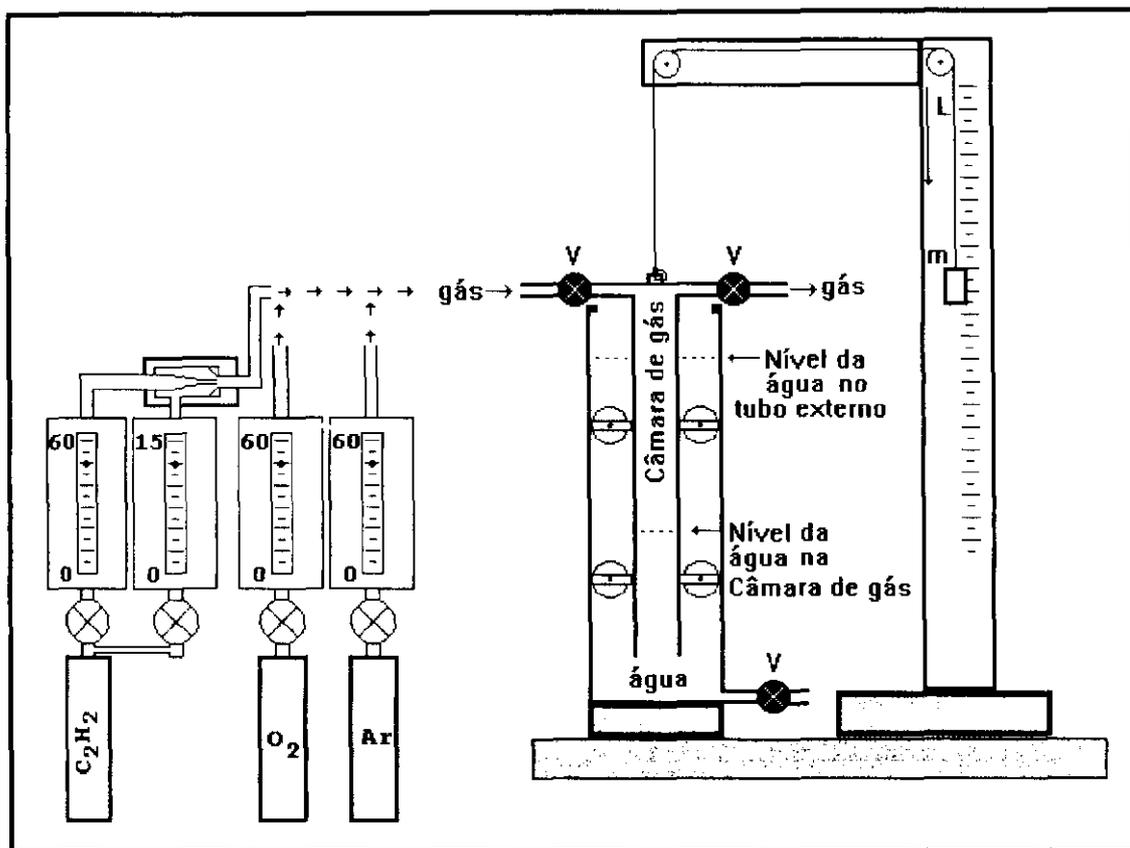


Fig. 2.4. Figura esquemática do medidor de fluxo de gás.

Os rotômetros disponíveis apresentam escalas em litros normais por hora para o ar. A calibração dos rotômetros para cada gás (oxigênio, acetileno e argônio), foram feitas com medidor de fluxo de gases esquematizado na Fig. 2.4. O gás injetado movimentava a câmara para cima, fazendo com que m desça através da escala de L , sendo que o fluxo de gás é dado em cm^3 por segundo pela equação

$$\Phi = \frac{\pi r^2 \Delta L}{\Delta t} \quad (2.1)$$

onde r é o raio da câmara de gás e Δt é o intervalo de tempo cronometrado para o deslocamento ΔL da massa m . Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente e as curvas de calibração para os respectivos gases são dadas pelos gráficos da Fig. 2.5.

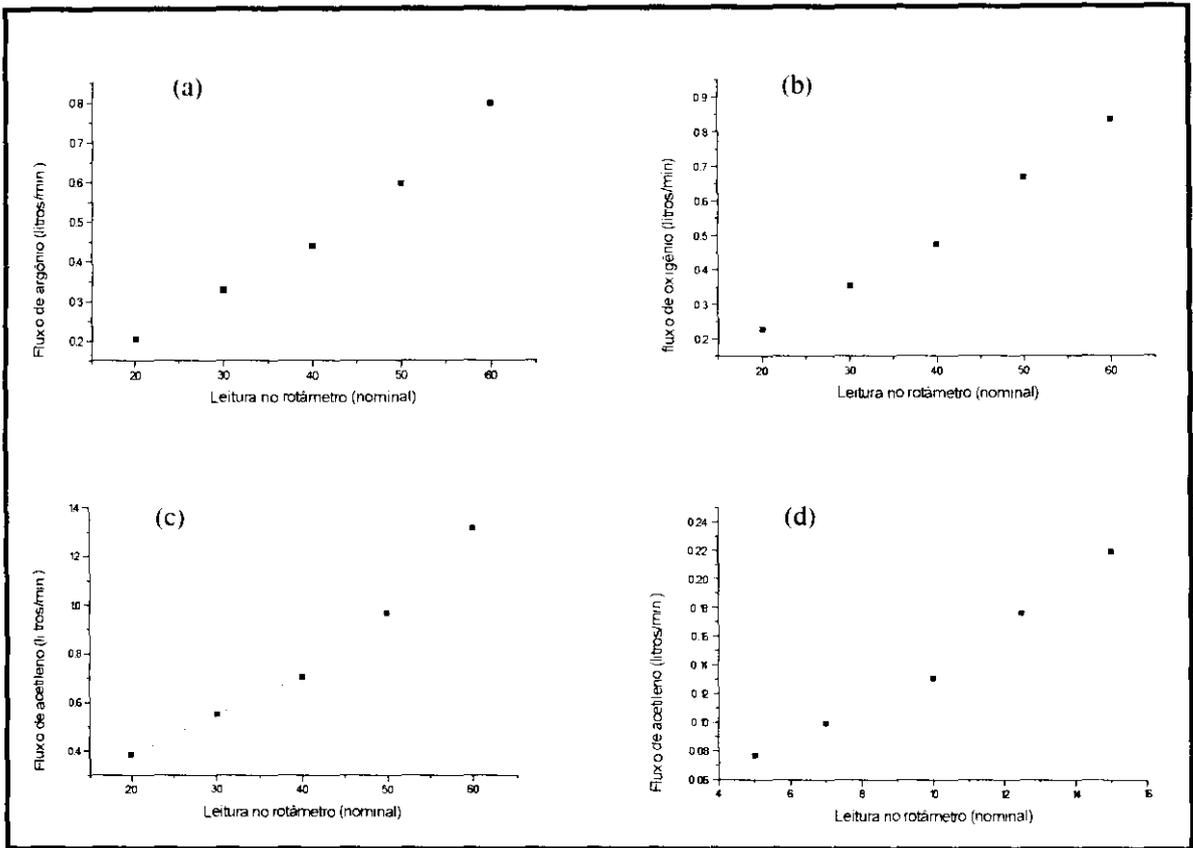


Fig. 2.5. Curvas de calibração, em litros por minuto, dos rotômetros com escalas de fluxo dadas em litros normais de ar por hora. O argônio, o oxigênio e o acetileno com ajuste normal tem os respectivos fluxos medidos em rotômetros graduados de zero a 60 l/h (a), (b) e (c). Somente o acetileno conta com um rotômetro graduado de zero a 15 l/h para ajuste fino, colocado em paralelo ao do ajuste normal (d).

O fluxo do acetileno é medido em dois rotômetros, um graduado de zero a 60 l/h e, o outro paralelo, de zero a 15 l/h. Para definir uma determinada chama, o fluxo do oxigênio é fixado para um determinado valor com a máxima precisão com a esfera do rotômetro localizado sobre um traço da escala. Com o fluxo do acetileno, procede-se como o feito para o oxigênio no rotômetro normal, e o rotômetro de ajuste fino fornece uma medida com precisão tal que a razão O_2/C_2H_2 possa ser expresso com uma ordem de grandeza de três centésimos. Naturalmente, é uma precisão no nível desejado, sendo portanto, necessário proceder um ajuste final baseado na experimentação e muita observação da relação entre a característica da chama e a qualidade da deposição.

Capítulo 3

Métodos de caracterização de filmes de diamante e de DLC

Alguns parâmetros de deposição de diamante ou de DLC variam numa faixa estreita, ocorrendo muitas vezes a presença de formas não desejadas de carbono na amostra. A identificação das fases é o primeiro passo para a caracterização do filme, e isto é feito através de métodos sensíveis à estrutura atômica como difratometria de raios-X (DRX) (73) e espectroscopia Raman (ER). Frequentemente, é importante saber se a amostra é mono ou policristalina, se as orientações seguem uma distribuição aleatória ou apresentam uma direção preferencial em relação ao plano do filme. Estas questões e outras como tamanho médio dos grãos, perfeição dos cristalitos, tensão mecânica no depósito, etc, podem ser estudados pela análise do alargamento e deslocamento das linhas de difração de raios-X e de espalhamento Raman, combinadas com micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Além dos métodos de caracterização como DRX, ER e MEV, medidas específicas de dureza micro-Vickers e de resistividade elétrica, entre outras, são procedimentos geralmente adotados para complementar a análise detalhada das amostras de diamante CVD e outras formas de carbono.

3.1. Difração por cristais

Um sistema de coordenadas cujos vetores unitários **a**, **b**, **c** são arestas ou eixos da célula unitária, é universalmente aceito para a descrição de direções e planos em um cristal. Um plano em um cristal é dado pelos índices de Miller (*hkl*) que são os recíprocos da interseções do plano com os eixos **a**, **b**, **c** e reduzidos aos menores inteiros de mesma razão. Uma direção em um cristal, é dada por (*hkl*) formado por menores inteiros componentes de um vetor nesta direção, em relação ao sistema de coordenadas **a,b,c** (40).

Uma grandeza importante é a distância interplanar \underline{d} entre planos (*hkl*) vizinhos. Para cristais cúbicos, a equação para \underline{d} , em função dos índices de Miller, é dada por

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (3.1)$$

As equações de distâncias \underline{d} para outras classes de cristal são encontradas, por exemplo, na "International Tables for X-rays Crystallography".

Difração de radiação coerente, por uma rede tridimensional de átomos em um cristal é regida pela lei de Bragg, segundo a qual, o feixe incidente é refletido por um conjunto de planos (*hkl*), se

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (3.2)$$

onde θ é o ângulo entre o feixe incidente (ou refletido) e os planos (hkl) separados por d , e λ é o comprimento de onda da radiação. É importante observar que o feixe incidente, o refletido, e a normal aos planos (hkl) são coplanares.

Em uma amostra em pó compactada ou em um material policristalino, contendo um número grande de microcristais com orientações aleatórias, um conjunto de planos (hkl) dentro de muitos cristais pode estar posicionado satisfazendo a condição de Bragg. Os feixes difratados emergem da amostra em torno de vários ângulos 2θ , discretos em relação ao feixe incidente.

3.2. Difratorômetro de raios-X.

É o instrumento de raios-X baseado na equação de Bragg. A geometria mais comum para a identificação e estudo de amostras cristalinas, em pó ou sobre a forma policristalina, é aquela em que o plano da amostra faz um ângulo θ em relação ao feixe incidente, e o feixe difratado é detectado na posição angular 2θ .

O difratograma é obtido registrando a intensidade do feixe difratado em função do ângulo de varredura 2θ que se move sincronizadamente com o plano da amostra θ . Uma característica importante do difratômetro é a sua habilidade de focalizar nitidamente em uma linha a radiação que é refletida na condição de Bragg, proveniente de uma área extensa da amostra. Isto aumenta consideravelmente a sensibilidade e a razão sinal

/ ruído. Esta focalização é obtida posicionando a amostra tal que seja parte de um círculo chamado círculo de focalização conforme Fig.3.1.

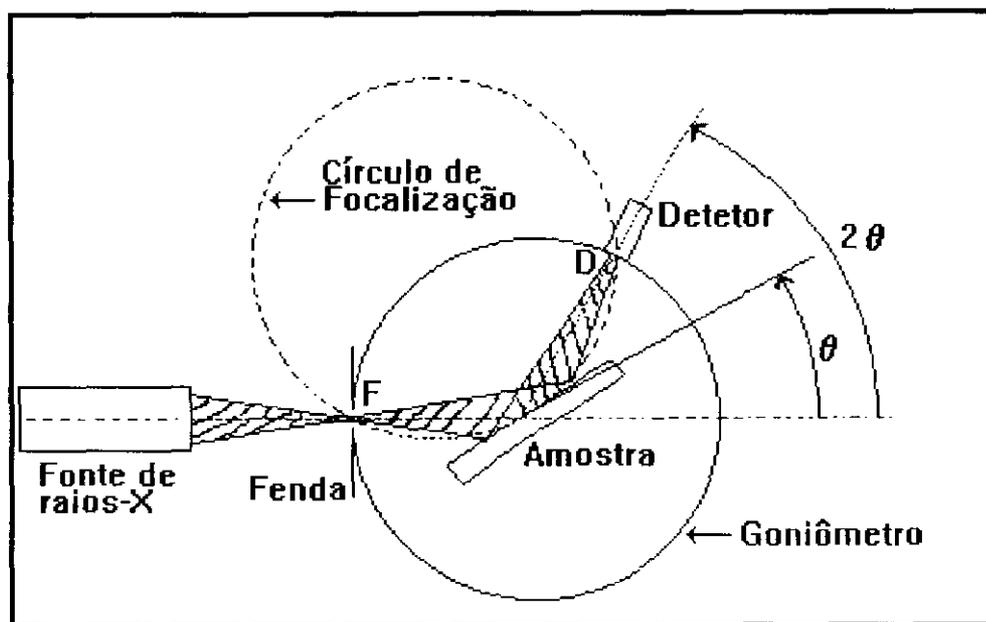


Fig. 3.1. Esquema de um difratômetro de raios-X baseado na lei de Bragg dada pela equação 3.2.

Se o feixe emerge de um ponto F do círculo de focalização, incide sobre a face da amostra no mesmo círculo, então todos os raios difratados de áreas diferentes da amostra e da mesma família de planos (hkl) convergem e são detectados sobre círculo em D , posição do detetor. A amostra é montada no centro do difratômetro e gira com a sua face no eixo de rotação θ . O detetor é preso em um braço que gira em torno do mesmo eixo de rotação na posição 2θ , e dobro da velocidade angular da amostra. Somente os planos (hkl) dos cristalitos paralelos à face da amostra contribuem para a intensidade difratada. Um filme de espessura t apresenta espessura efetiva $(t / \sin \theta)$ para o feixe incidente, e esta

espessura efetiva diminui com o crescente ângulo de incidência fazendo com que a intensidade da radiação difratada diminua rapidamente para 2θ crescentes.

O difratograma de uma amostra com uma fase cristalina bem definida é a impressão digital da sua estrutura atômica ou cristalina. Pela análise de um difratograma é então possível a identificação de fases cristalinas em uma amostra. Além dessa principal aplicação analítica, outras informações podem ser extraídas como a espessura de um filme e o tamanho dos cristalitos de uma amostra em pó ou policristalina. Pode ocorrer alargamento angular $\Delta (2\theta)$ devido a variação localizada na distância d em amostras policristalinas, assim como deslocamento das linhas de difração devido a tensões homogêneas induzidas pela diferença de dilatação térmica de um filme aderido a um substrato.

A caracterização por difratometria de raios-X, tanto de filmes de diamante CVD como de DLC foram efetuadas com o difratômetro Rigaku - CN2013 do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

3.3. Espectroscopia Raman

Com o advento da invenção do laser, a técnica analítica da espectroscopia de espalhamento Raman tem sido largamente utilizado na caracterização de materiais, principalmente de sólidos. Para o diamante CVD e outras formas alotrópicas de carbono, a técnica tem se constituído num dos importantes recursos para a caracterização (41, 57)

A espectroscopia de espalhamento Raman, com recursos de micro-focalização, as investigações são bastante precisas, identificando as diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor a amostra.

Os filmes de diamante CVD, por diversas razões, podem formar-se com incorporações de grafite, do DLC, e outras formas amorfas de carbono, ou então, também com elementos estranhos introduzidos, estes últimos de grande interesse científico e tecnológico na área de semicondutores. Desta forma, de acordo com as suas possíveis aplicações, uma precisa caracterização se faz necessário, de preferência por métodos não destrutivos, com análises não somente quanto a sua heterogeneidade, mas também quanto a sua forma estrutural.

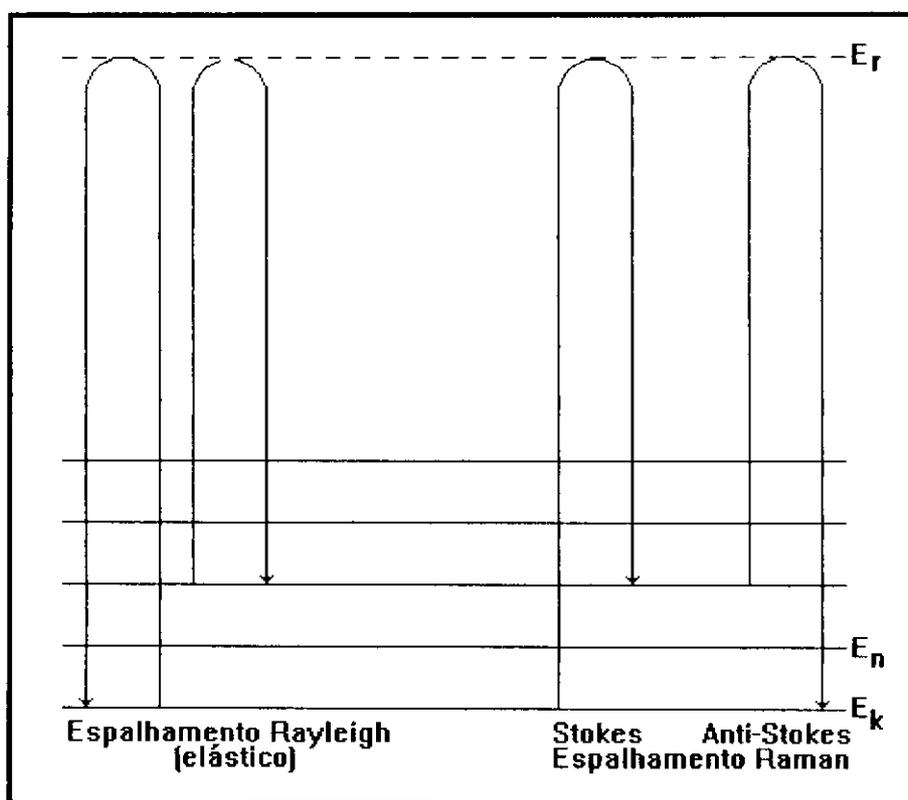


Fig. 3.2. Diagrama esquemático das transições quânticas típicas envolvidas num espalhamento (inelástico) Raman, Stokes e anti-Stokes, ilustradas comparativamente ao do espalhamento Rayleigh (elástico).

O recurso da espectroscopia Raman consiste na análise da radiação inelasticamente espalhada pela matéria*, com comprimento de onda mais curto ou mais longo em relação à radiação incidente, conhecidos como anti-Stokes e Stokes, respectivamente, e que são características intrínsecas de cada material. Geralmente, os sinais anti-Stokes são bem menos intensos em relação ao Stokes em razão da população no estado excitado, em geral, sempre ser menor do que no estado fundamental.

O fenômeno em si pode ser melhor compreendido através do diagrama do processo quântico envolvido no espalhamento Raman da Fig. 3.2. O efeito Raman é resultante de uma transição dupla, envolvendo três níveis estacionários de energia. Para sair do estado E_k e atingir o estado E_n , envolve um terceiro estado E_r , também conhecido como nível virtual. O Raman shift é dado exatamente pela diferença $E_n - E_k$, diferentemente do espalhamento Rayleigh que é elástico. Desta forma, a existência de uma banda de espalhamento Raman associada aos modos de vibração de átomos na rede cristalina é uma função dos parâmetros de rede e das regras de seleção, além de outros fatores como a simetria vibracional.

3.4. O Espectro Raman do diamante

No diamante, portanto, salvo a existência de impurezas na rede cristalina, a composição química simples de puro carbono, o espectro Raman do diamante acusa a banda de espalhamento do fonon de primeira ordem, com simetria T_{2g} , que o identifica com o Raman shift em 1332 cm^{-1} , como o espectro da Fig. 3.3.

* A radiação espalhada elasticamente, portanto sem alterações no comprimento de onda, é conhecido como espalhamento Rayleigh.

A linha Raman 1332 cm^{-1} corresponde ao fonon triplamente degenerado de dois átomos de carbono da célula unitária primitiva, cuja rede é cúbica de face centrada, pertencente ao grupo espacial $Fd3m-O_h^7$ (Apêndice 2).

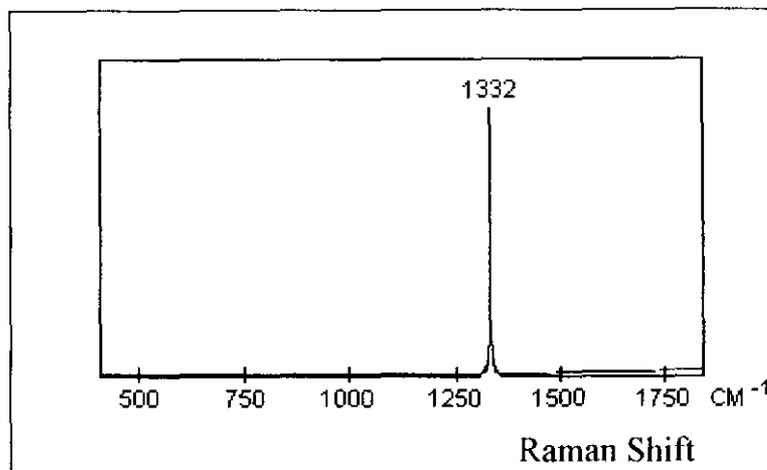


Fig. 3.3. Espectro Raman típico de um diamante natural, com a banda de referência bem definida em 1332 cm^{-1} e a ausência quase total da linha de base.

A linha Raman 2450 cm^{-1} , correspondente ao fonon de segunda ordem, não é detectado em instrumentos com micro-focalização (41). No entanto, a mesma pode ser detectada em aparelhos sem o referido recurso.

3.5. Unidades básicas de um espectrômetro

Desconsiderando as sofisticações como o da informatização, o arranjo experimental básico para a espectrometria Raman pode ser compreendido a partir do esquema apresentado na Fig. 3.4, com as principais unidades que podem ser distinguidas como: a) unidade

iluminadora/coletora de luz espalhada; b) unidade analisadora e c) detector de ftons e eletrônica para processamento de sinais e registros de espectros (4).

A unidade pré-analisadora tem a função de iluminar a amostra **A** (Fig. 3.4) e, coletar e focalizar a luz espalhada pela amostra sobre a fenda de entrada do monocromador duplo, através de um arranjo de componentes ópticos discriminados na legenda.

A modulação em frequência de pulsos de radiação da luz incidente, pelo "chopper", é utilizada como referência para discriminação de fase do sinal/ruído num amplificador ac tipo "lock-in", recurso necessário quando as intensidades dos sinais é da mesma ordem da intensidade do ruído.

Caso os sinais são suficientemente grandes em relação ao ruído, é suficiente um amplificador DC do tipo eletrômetro. Por outro lado, se os sinais são muito pequenos, abaixo de 10^{-14} A, se faz necessário um contador de ftons.

A luz espalhada, coletada e focalizada sobre a fenda de entrada do monocromador duplo, percorre um caminho óptico através de componentes, tendo nos efeitos de difração pelas grades, de velocidade de varredura controlável entre 0,12 a 2300 Å / min, a função analisadora principal. A função do segundo monocromador é a de melhorar a resolução na discriminação dos comprimentos de onda da luz analisada e tentar eliminar a luz dispersa (stray light) sempre presente na primeira câmara do monocromador.

Um arranjo experimental baseado no esquema da Fig. 3.4 foi desenvolvido com o laser de argônio de aproximadamente 4 watts de potência de saída, para o comprimento de onda de 5145 Å não pulsada, utilizado como fonte de radiação incidente.

O trabalho de desenvolvimento do arranjo experimenta para o Raman foi inviabilizado para o presente projeto em decorrência de um

sério acidente que danificou irrecuperavelmente o laser. A solução foi utilizar recursos do laboratório de micro-Raman de terceiros.

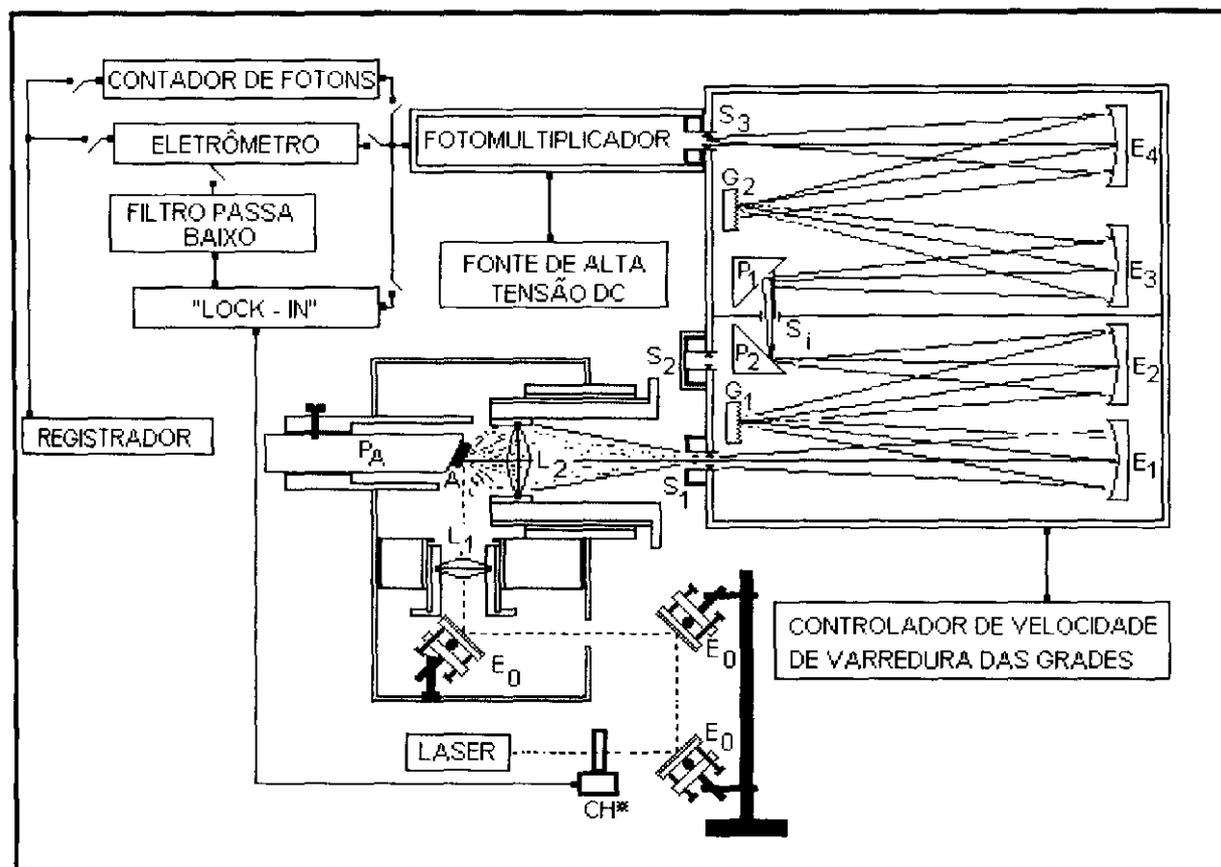


Fig. 3.4. Diagrama do arranjo experimental básico e esquema do caminho óptico para a espectroscopia de espalhamento Raman, com as unidades iluminadora e analisadora (monocromador duplo Spex modelo 1400) e, equipamentos de suporte.

Legenda (Fig. 3.4)

Unidade iluminadora

E₀ - Espelhos planos posicionadores do feixe de luz incidente

Legenda (Fig. 3.4) (continuação)

Unidade iluminadora

L₁ - Lente focalizadora da luz incidente

L₂ - Lente coletora e focalizadora da luz espalhada

A - Amostra

P_A - Posicionador de amostra

CH* - Chopper, opcional para operar com "Lock-in"

Laser de Argônio de 4 W - 5145 Å

Unidade analisadora - Monocromador duplo da Spex modelo 1400*

Controlador de velocidade de varredura das grades - 0,12 a 2300 Å/min.

S₁ - Fenda de entrada do monocromador

S₂ - Fenda de saída do primeiro monocromador

S₃ - Fenda de saída do segundo monocromador

S_i - Fenda interna entre o primeiro e segundo monocromador

G₁ e G₂ - Grades de difração do primeiro e do segundo monocromador, respectivamente, com 1200 linhas por milímetro e velocidade de varredura angular

E₁ e E₂ - Espelhos côncavos focalizadoras do primeiro monocromador

E₃ e E₄ - Espelhos côncavos focalizadoras do segundo monocromador

P₁ e P₂ - Espelhos planos para passagem de luz do primeiro para o segundo monocromador através da fenda S_i

* Com recurso para registro em placa de emulsão fotográfica

Legenda (Fig. 3.4) (continuação)

Unidade analisadora - Monocromador duplo da Spex modelo 1400*

Fotomultiplicadora - Sistema de detecção, por efeito fotoelétrico, da luz analisada no monocromador

Eletrômetro - Amplificador dc para sinais relativamente grandes ($\sim 10^{-9}$ A) e ruído insignificante

"Lock-in" / "chopper" - Processamento de sinais pequenos relativamente ao ruído por discriminação de fase

Contador de fótons - Unidade eletrônica para processamento de sinais muito pequenos com discriminador de amplitude

Registrador - x-t convencional

3.6. Espectro Raman de um filme de diamante CVD com presença de carbono amorfo

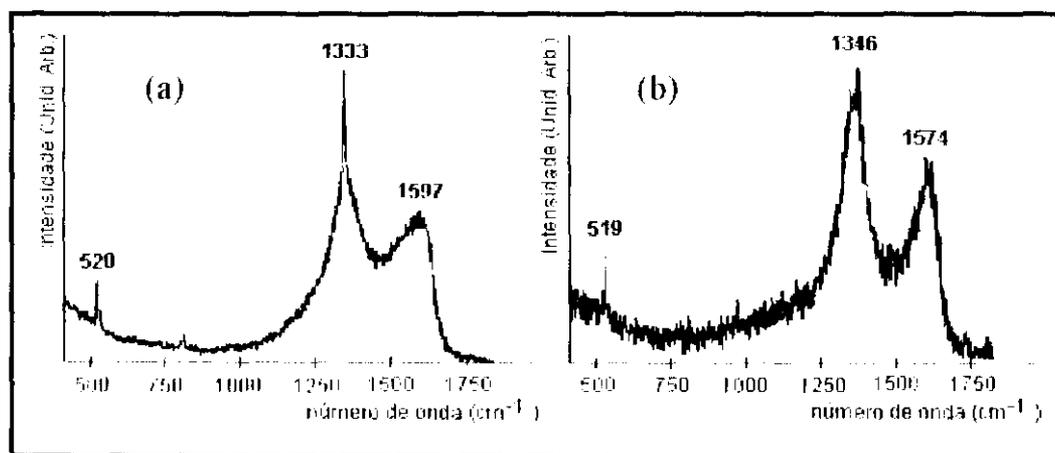


Fig. 3.5. (a) Espectro Raman de um filme de diamante CVD (1333 cm^{-1}) depositado sobre silício (520 cm^{-1}) com pouca quantidade de carbono

* Com recurso para registro em placa de emulsão fotográfica

grafítico (1597 cm^{-1}); (b) Espectro Raman de um filme predominantemente de carbono grafítico (1346 e 1571 cm^{-1}) depositado sobre silício (519 cm^{-1}) (41).

Quando o filme de diamante contém outras formas de carbono sólido, as mesmas podem ser detectadas por espectros Raman como os da Fig. 3.5.

A linha 1332 cm^{-1} , correspondente ao do diamante, aparece sobreposta à linha Raman do carbono grafítico (Fig. 3.5.a), ou simplesmente desaparece em filmes de má qualidade onde o espectro acusa predominantemente as linhas referentes ao carbono grafítico (Fig.3.5.b).

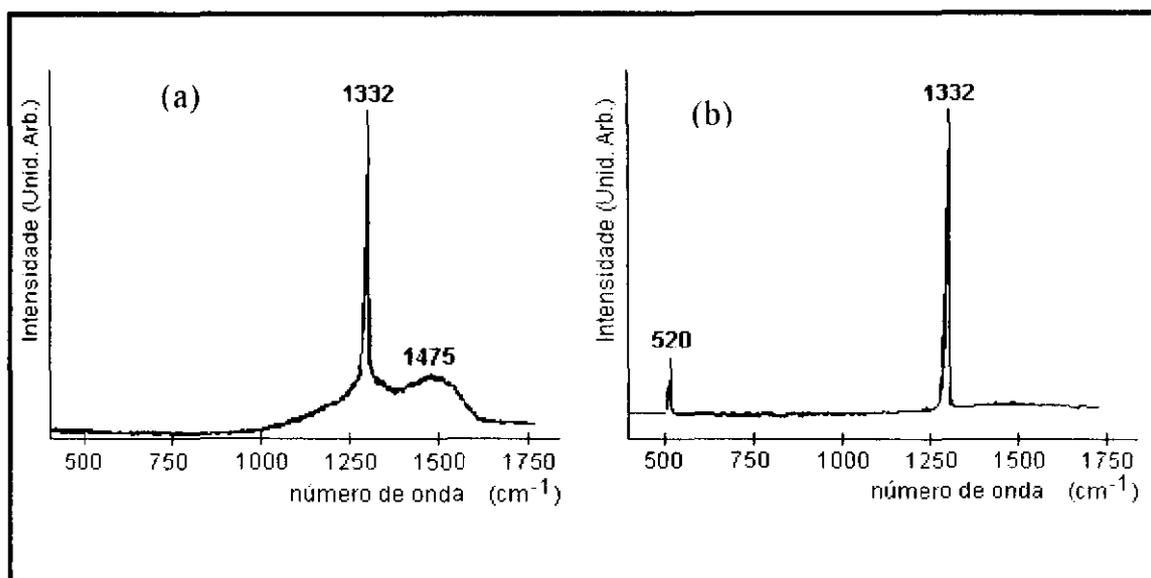


Fig. 3.6. (a) Espectro Raman de um filme de diamante CVD (1332 cm^{-1}) com pouca quantidade de carbono amorfo (1475 cm^{-1}); (b) Espectro Raman de um filme de diamante CVD (1332 cm^{-1}) de alta qualidade, depositado sobre silício (520 cm^{-1}).

Na presença de determinada fase amorfa em pequena quantidade, o sinal do diamante aparece sobreposta a uma elevação como o espectro Raman da Fig. 3.6.a, ou em amostras de diamante CVD de alta qualidade, a linha 1332 cm^{-1} aparece estreita e totalmente isolada de qualquer outro sinal, como no caso do silício utilizado para substrato (Fig. 3.6.b).

3.7. Espectro Raman de grafite e de carbonos amorfos

Entre as fases amorfas do carbono que merecem maior atenção em deposição de diamante estão, além do grafite, o carbono vítreo e o DLC (6). A Fig. 3.7 apresenta os espectros Raman dos referidos materiais.

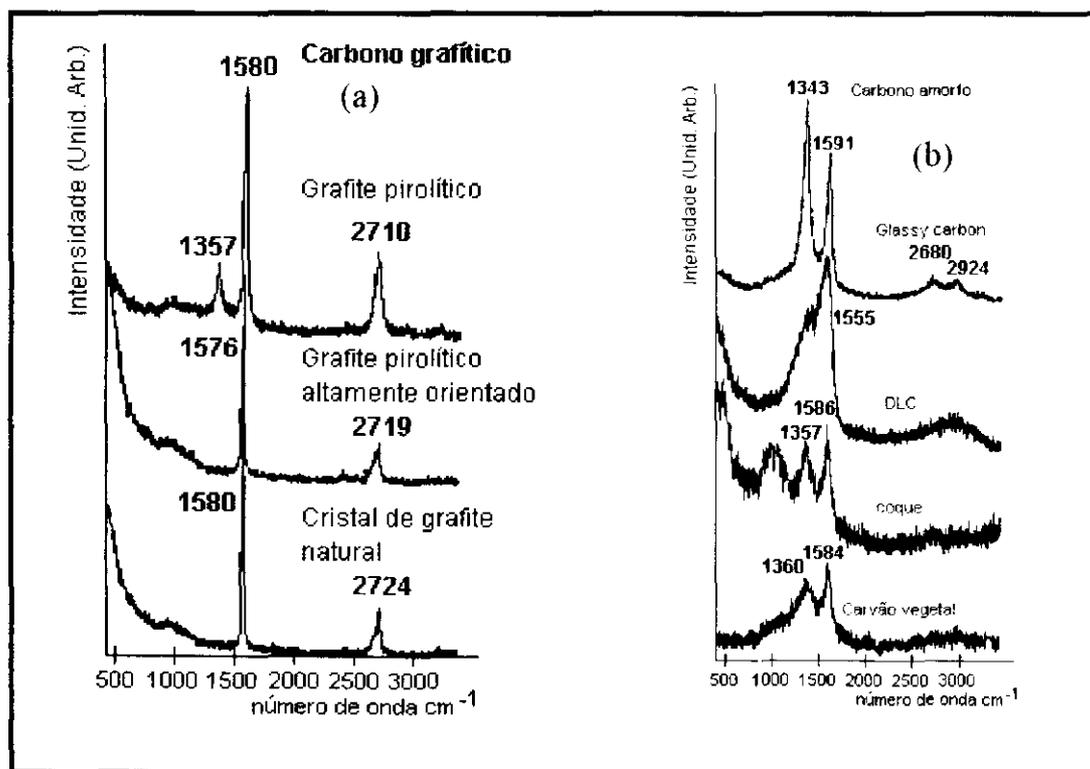


Fig. 3.7. Espectros Raman de carbonos gráficos (a) e de carbonos amorfos (b) (41).

Uma forma de carbono que frequentemente pode aparecer depositado junto ao diamante é o grafite, com a sua forma estrutural em rede plana de anéis de hexágonos regulares. O grafite, quando na forma policristalina, apresenta o seu espectro Raman com três linhas relativamente estreitas e centradas em 1357 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} e 2710 cm^{-1} conforme pode ser verificado na Fig. 3.7.a. Por outro lado, o grafite pirolítico altamente orientado apresenta um espectro somente com as linhas, uma centrada em 1576 cm^{-1} e a outra em 2719 cm^{-1} , e o grafite cristalino natural, com as linhas em 1580 cm^{-1} e 2724 cm^{-1} .

Entre os espectros Raman da Fig. 3.7.b, a do carbono vítreo apresenta, nitidamente, duas linhas relativamente estreitas e centradas em 1343 e 1591 cm^{-1} , enquanto que o DLC apresenta o seu espectro típico, com uma banda acentuadamente alargada com uma geometria triangular centrada em 1555 cm^{-1} , resultado este confirmado por diversos autores, entre eles por G. Popovici et al (72) e H. Nakaue et al (62).

Desta forma, a heterogeneidade de formação dos filmes de diamante CVD pode ser investigada, com muita precisão com espectroscopia Raman, inclusive com detecção de pequenas diferenças no número de onda dos respectivos Raman shift que podem ocorrer em função dos possíveis efeitos de tensões internas ou, devidas às tensão filme-substrato quando do caso de amostras aderidas, além das impurezas que eles podem conter.

A eficiência de espalhamento do grafite é avaliada na ordem de cinquenta vezes maior do que a do diamante ($500 \times 10^{-7}\text{ cm}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$ e $9 \times 10^{-7}\text{ cm}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$, respectivamente), sendo portanto possível proceder análises de quantidades relativas entre diamante e grafite. Porém, para análises do gênero com outras formas de carbono amorfo, a técnica tem-se mostrado ainda pouco apurado. Nestes casos, a técnica

complementar da difratometria de raios-X, como o estudo, da distribuição das razões das fases cristalina e amorfa do carbono, realizado neste trabalho é muito importante.

Os espectros Raman das amostra de DLC do presente trabalho foram obtidos no equipamento SPECTRAVIEW 2D, MODELO T64000 da JOBIN-YVON do laboratório de micro-Raman do IFGW-UNICAMP.

3.8. Medidas de dureza micro-Vickers

Os testes de micro-indentação (31, 35, 37, 65) nos filmes de DLC e na pastilhas de carbeto de tungstênio e medidas de dureza micro-Vickers foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP, Campus de Ilha Solteira.

O equipamento utilizado foi a Bancada metalográfica NEOFOTO equipada com NEOPHOT 21, com dispositivo para ensaio de micro-dureza modelo HVN da Carl Zeiss.

As cargas aplicadas foram de 5 a 70 gramas, por períodos de 10 a 15 segundos. A dureza micro-Vickers é dada em kgf/mm^2 por

$$H_v = \frac{1,8544Q}{L^2}, \quad (3.3)$$

onde Q é a carga dada em kgf e L, em milímetros, é a dimensão da diagonal da indentação piramidal micro-Vickers apresentado na Fig. 3.8. O fator multiplicativo 1,8544 é intrínseco à calibração do equipamento e é fornecido pelo fabricante.

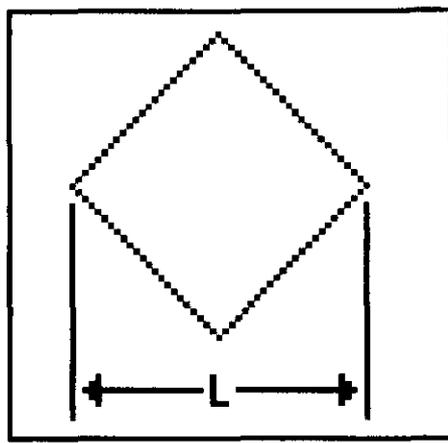


Fig. 3 8. Apresentação esquemática da impressão da indentação micro-Vickers realizada nos filmes de DLC e substratos de carbeto de tungstênio, onde L é o comprimento da diagonal.

3.9. Medida de resistividade elétrica.

A resistividade elétrica de DLC foi determinada pela medida de corrente de volume, estabelecendo contatos elétricos por metalização circular de diâmetro de 5,0 mm feita no centro do filme de DLC e o próprio substrato de carbeto de tungstênio conforme as ilustrações da Fig. 3.9, dada em $\Omega \cdot \text{cm}$ pela seguinte equação

$$\frac{V \pi r^2}{I e} \quad (3.4)$$

onde V é a tensão elétrica aplicada entre o substrato e a metalização, r é o raio do círculo da área metalizada, I é a corrente de volume e e é a espessura estimada do filme.

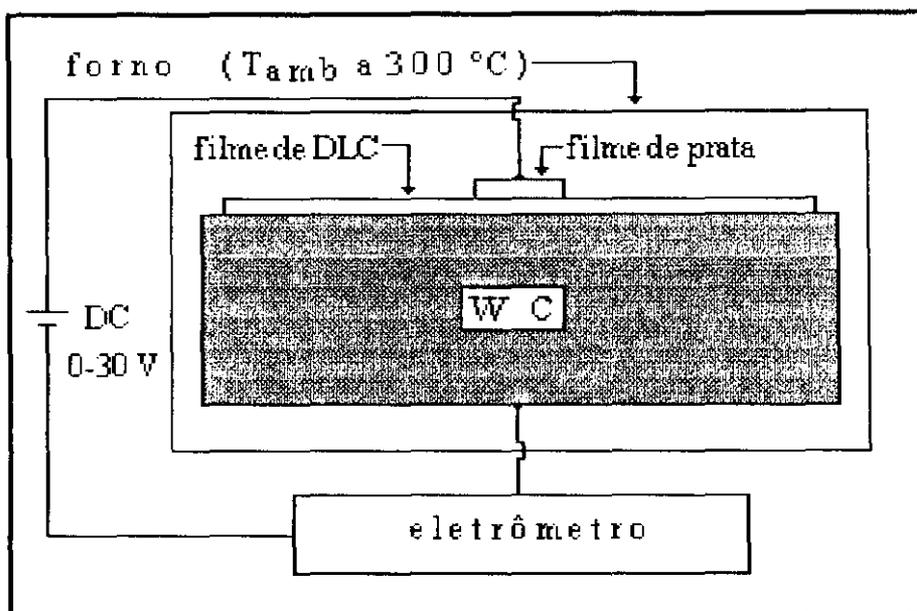


Fig. 3.9. Esquema da instrumentação utilizada para medidas de resistividade elétrica em filmes de DLC e em pastilhas de carbeto de tungstênio por corrente de volume.

3.10. Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A principal função do MEV é produzir uma imagem de aparência tridimensional varrendo a superfície de uma amostra com um feixe de elétrons. A forma e o tamanho dos acidentes topográficos na superfície de uma amostra sólida podem ser visualizados com uma resolução e riqueza de detalhes impossíveis em um microscópio óptico. Alguns números típicos mostram as vantagens de um MEV: resolução de 4 nm, profundidade de foco 300 vezes maior do que um microscópio óptico, aumento de algumas vezes até algumas centenas de milhares.

O princípio de funcionamento de um MEV está esquematizado na Fig. 3.10 e compreende as seguintes partes:

1. O canhão de eletrons, no topo da coluna sob alto vácuo, produz um feixe de eletrons emitidos por um filamento em V de tungstênio, e acelerados por uma alta tensão negativa em relação ao anodo aterrado.

2. O feixe de eletrons, saindo do canhão, tem o seu diâmetro reduzido e centrado por um conjunto de 3 lentes eletromagnéticas produzidas por bobinas. Ajustando-se a corrente, pode-se facilmente alterar a distância focal de uma lente eletromagnética e assim controlar a forma do feixe para quase uma linha levemente cônica.

3. Em seguida o feixe de eletrons passa por um conjunto de bobinas de varredura cuja ação sincronizada faz o feixe varrer em zig-zag uma pequena área da amostra. O mesmo gerador de rampas que alimenta estas bobinas age também sobre os defletores horizontal e vertical de um tubo de raios catódicos (display), fazendo com que o feixe de eletrons do display execute a varredura na tela de maneira sincronizada com a varredura na amostra.

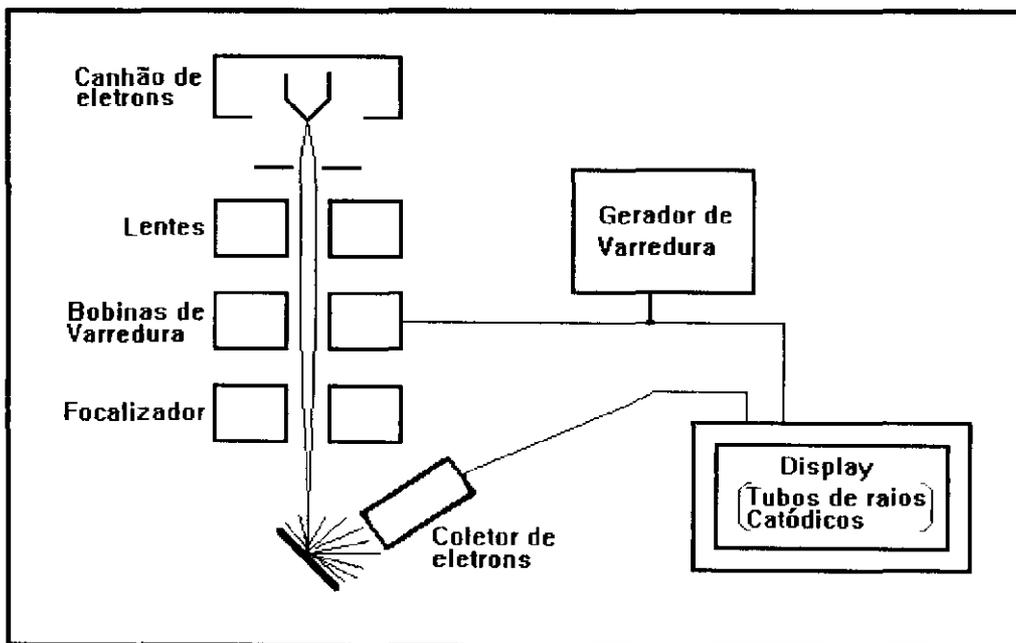


Fig. 3.10. Diagrama do esquema de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura - MEV.

4. Para atingir a resolução máxima é necessário focalizar o feixe de elétrons na superfície da amostra por meio de uma lente magnética (objetiva) no final da coluna.

5. Vários fenômenos acontecem simultaneamente quando o feixe de elétrons atinge a amostra. Parte de feixe incidente é refletida como elétrons de alta energia. Outra parte do feixe incidente é absorvida pela amostra e escapa para a terra através do contato condutor da amostra com o seu suporte. A amostra emite elétrons secundários e pode também emitir raios-X e luz em determinadas amostras. Elétrons e radiações podem ser coletados por detectores específicos e utilizados para fornecer informações sobre a amostra. A principal função do MEV, de produzir imagens ampliadas de uma pequena região da superfície da amostra, faz uso de elétrons secundários. Estes são inicialmente atraídos por uma grade polarizada positivamente em relação à amostra, aumentando desta forma a eficiência na sua coleta. Passando pela grade estes elétrons são acelerados e atingem um cintilador que emite luz. Uma fotomultiplicadora, opticamente acoplada ao cintilador, converte luz em corrente amplificada de elétrons. O sinal da fotomultiplicadora é amplificado e aplicada no canhão de elétrons do display para modular a intensidade do feixe de elétrons, produzindo assim a imagem da mostra na tela pela variação de luminosidade em cada ponto.

As micrografias MEV dos filmes de diamante CVD e de DLC foram feitas com o aparelho JEOL LXA-840A, do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

A aceleração do feixe eletrônico foi de 30 kV e as magnificações entre 1000 e 20000 vezes.

Capítulo 4.

O diamante CVD: A deposição e caracterização

4. 1. O filme de diamante CVD auto-sustentado

As primeiras experiências de deposição com o sistema básico construído como o ilustrado na fotografia da Fig. 2.1 (a) do Capítulo 2, com maçarico comercial sem modificações, permitiram avaliar várias condições experimentais para a deposição de diamante CVD. No entanto, por razões de limitações técnicas do sistema, sobretudo quanto à qualidade e estabilidade da chama e à temperatura do substrato, o material que foi depositado sobre o substrato de molibdênio foi um filme de carbono totalmente amorfo, conforme pode ser verificado pelo aspecto morfológico do filme na microscopia eletrônica de varredura da Fig. 4.1, e comparadas às imagens das micrografias apresentadas em diversas publicações (9, 10). Em vista disso, as demais caracterizações dessa deposição não foram realizadas.

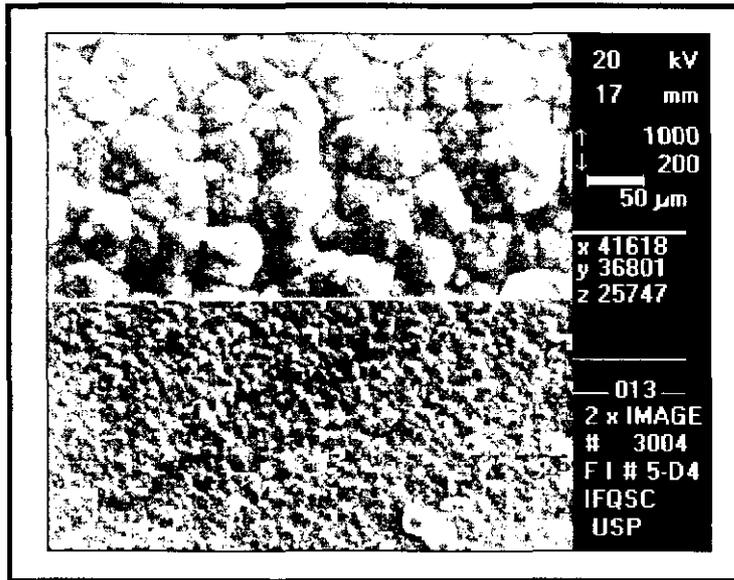


Fig. 4.1. Micrografia MEV do carbono amorfo depositado pelo método de chama oxi-acetilênica com o sistema básico da Fig. 2.1 (a).

O filme auto-sustentado de diamante CVD foi obtido em deposição sobre a superfície de carbetto de tungstênio revestido de nitreto de titânio, estático, descrito no capítulo do desenvolvimento da instrumentação e ilustrado na Fig. 2.1 (b). A chama laminar, sem cortina de argônio, foi definida por um fluxo de oxigênio a 0,65 litro por minuto e de acetileno a 0,72 litro por minuto, com velocidade de saída dos gases pré-misturados estimada em torno de 42 m/s. A razão $O_2 / C_2 H_2$, da ordem de 0,90, foi determinada a partir dos valores dos respectivos fluxos.

A temperatura do substrato oscilou entre 650 a 750 °C e o tempo de deposição foi de uma hora, obtendo-se um filme da ordem de 7,0 mm de diâmetro e de 40 µm de espessura máxima.

A fotografia da Fig. 4.2 caracteriza a irregularidade, aproximadamente radiais, da amostra obtida, uma das limitações do método de deposição do diamante CVD por chamas observadas neste

trabalho. A parte central do filme apresenta-se sem material de deposição, porém na realidade, era constituída por uma camada muito fina que desprendeceu-se da amostra e permaneceu aderida na superfície do substrato, durante o descolamento do filme no momento de esfriamento. O fenômeno ocorre também com a deposição na região periférica.

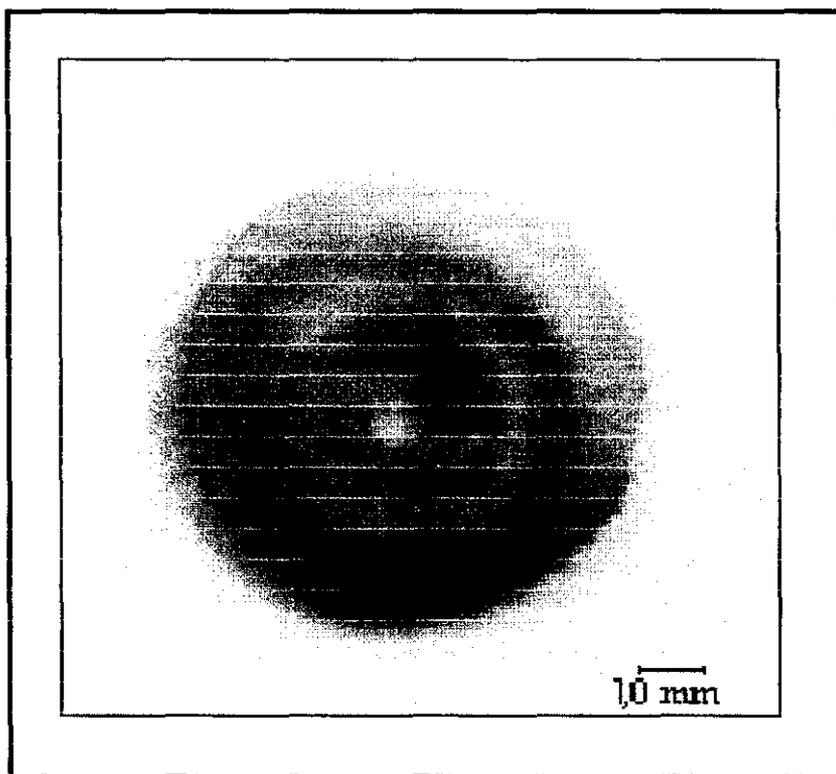


Fig. 4.2. Fotografia do filme de diamante auto-sustentado depositado pelo método de chama oxi-acetilênica com substrato estático com o sistema da Fig. 2.1 (b).

Outras desvantagens do método, citadas em publicações (1, 50), referem-se à área restrita da deposição e a existência de uma distribuição radial do tamanho e densidade dos micro-cristais

depositados. Neste trabalho acrescentamos a distribuição, também radial, de diferentes razões entre as fases cristalina e amorfa.

4.1.1. Micrografias MEV do filme de diamante CVD

A Fig. 4.3 apresenta as micrografias MEV da região próxima ao centro da amostra. A formação nitidamente cristalina e regular com uma distribuição bastante uniforme e uma topografia sem maiores acidentes pode ser constatada com a magnificação de 1.600 vezes Fig. 4.3 (a).

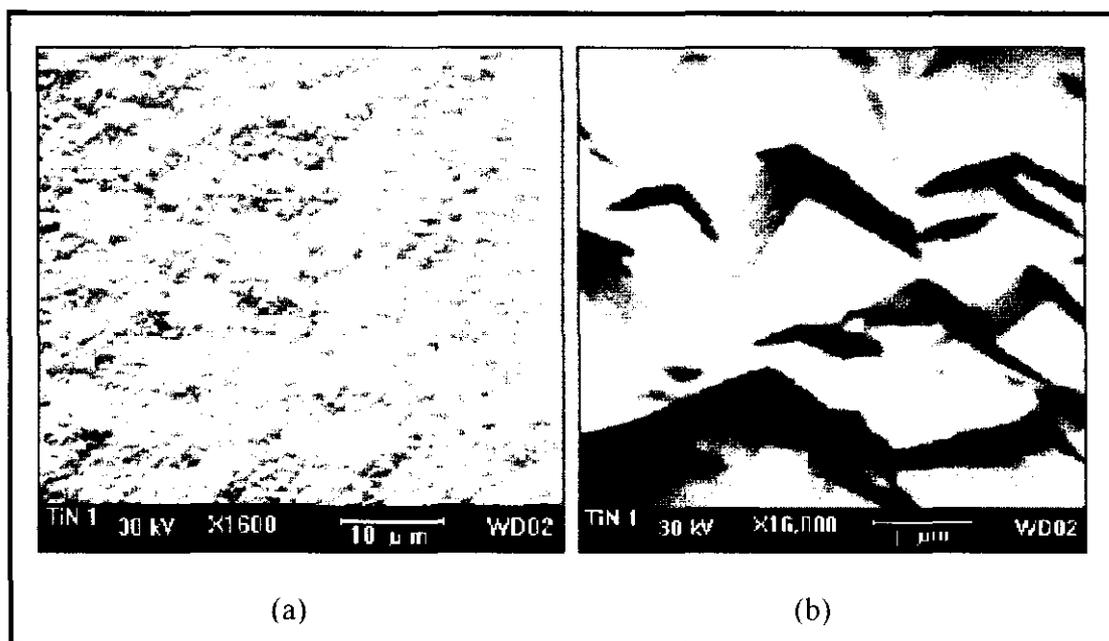


Fig.4.3. Micrografias MEV da região mais central do filme de diamante auto-sustentado depositado pelo método de chama oxi-acetilênica. Aspecto geral da morfologia da deposição dos microcristais com magnificação de 1.600 vezes (a); detalhes da geometria dos microcristais com magnificação de 16.000 vezes (b).

Os detalhes dos micro-cristais com geometria preferencialmente cúbica é verificada na micrografia com magnificação de 16.000 vezes. A granulidade média pode ser estimada em torno de 1,5 μm , sendo que os de maior dimensão pode alcançar valores próximos a 2 μm , como o do cubo em destaque na Fig. 4.3 (b).

4.1.2. O carbono amorfo no filme de diamante CVD auto-sustentado

Na mesma amostra, entretanto, nem tudo são formações cristalinas, ocorrendo formações de carbono amorfo em todas as regiões, e com maior concentração nas regiões próximas à borda do disco.

As Fig. 4.4 (a) e (b), com magnificações de 1.600 e 16.000 vezes, respectivamente, apresentam as micrografias MEV que indicam as formações tipo bola, de diâmetro médio aproximado de 10 μm . Correspondem às formações de carbono amorfo, identificados entre as formações cristalinas da amostra. São aglomerados aproximadamente esféricos de partículas aparentemente octaédricos com dimensões pouco maiores do que 1 μm , similares aos dos resultados apresentados em diferentes publicações (8, 39, 59). As mesmas ocorrem preferencialmente nas regiões periféricas da deposição.

As deposições identificadas como fases amorfas do carbono sólido em análises por difratometria de raios-X (73), assim como a mesma técnica identifica as formações cristalinas no mesmo filme como de diamante policristalino, a amostra apresenta variações de qualidade, contendo maior ou menor quantidade de carbono amorfo dependendo da região.

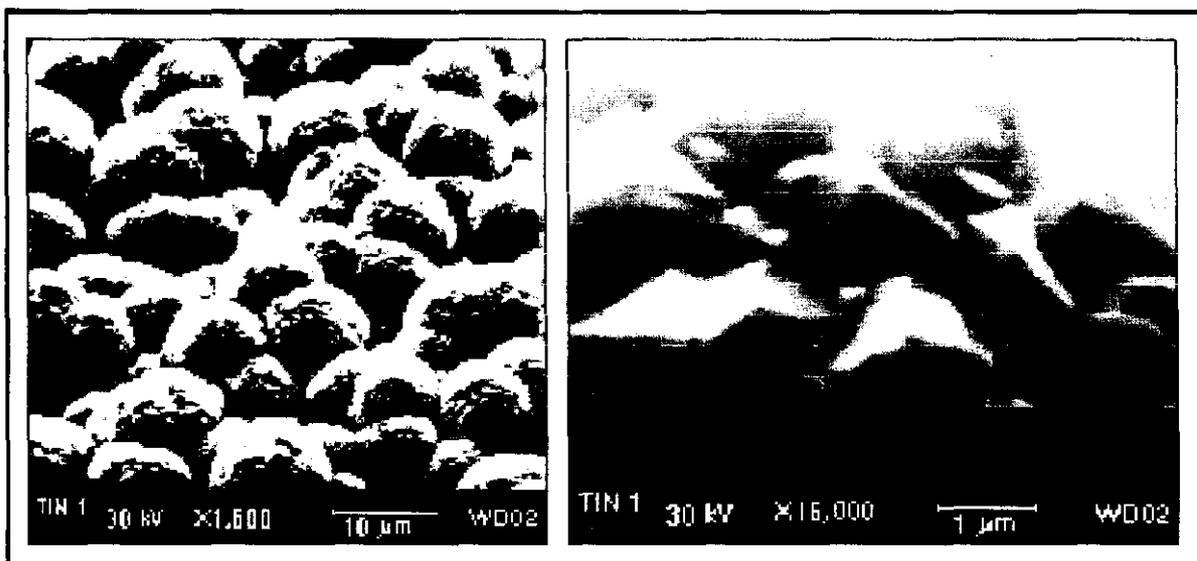


Fig. 4.4. Micrografias MEV da região mais periférica do filme de diamante CVD autosustentado, depositado pelo método de chama oxi-acetilênica. Aspecto geral da deposição do carbono amorfo com magnificação de 1.600 vezes (a); detalhes dos grãos com magnificação de 16.000 vezes (b).

4.1.3. Difratomia de raios-X do diamante CVD

Além do aspecto cristalino nitidamente cúbico observado na micrografia MEV da Fig 4.3 (b), a difratometria de raios-X da Fig. 4.5 (b) identifica a fase como o de diamante policristalino, isto é, sem orientação preferencial dos micro-cristais, fato este confirmado pela comparação com o padrão típico do pó de diamante natural da Fig. 4.5 (a), com as confirmações das orientações [111] para $2\theta = 44^\circ$, [220] para $2\theta = 75^\circ$, [311] para $2\theta = 91^\circ$ e [400] para $2\theta = 119^\circ$, feita no mesmo equipamento e comparada ao padrão da JPCDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

O perfil de difração para a orientação [331] correspondente para a $2\theta = 142^\circ$ não foi determinado, encerrando a varredura em 2θ para pouco mais de 120° . Todos os valores dos ângulos são aproximados.

Com as análises até aqui feitas a partir dos dados das difratometrias realizadas, podemos concluir que o filme depositado é de diamante policristalino, no entanto, entre um difratograma e outro, podem ser verificadas diferenças nas larguras de linha relativas às respectivas orientações e também na altura da linha de base, esta muito maior para o diamante CVD depositado.

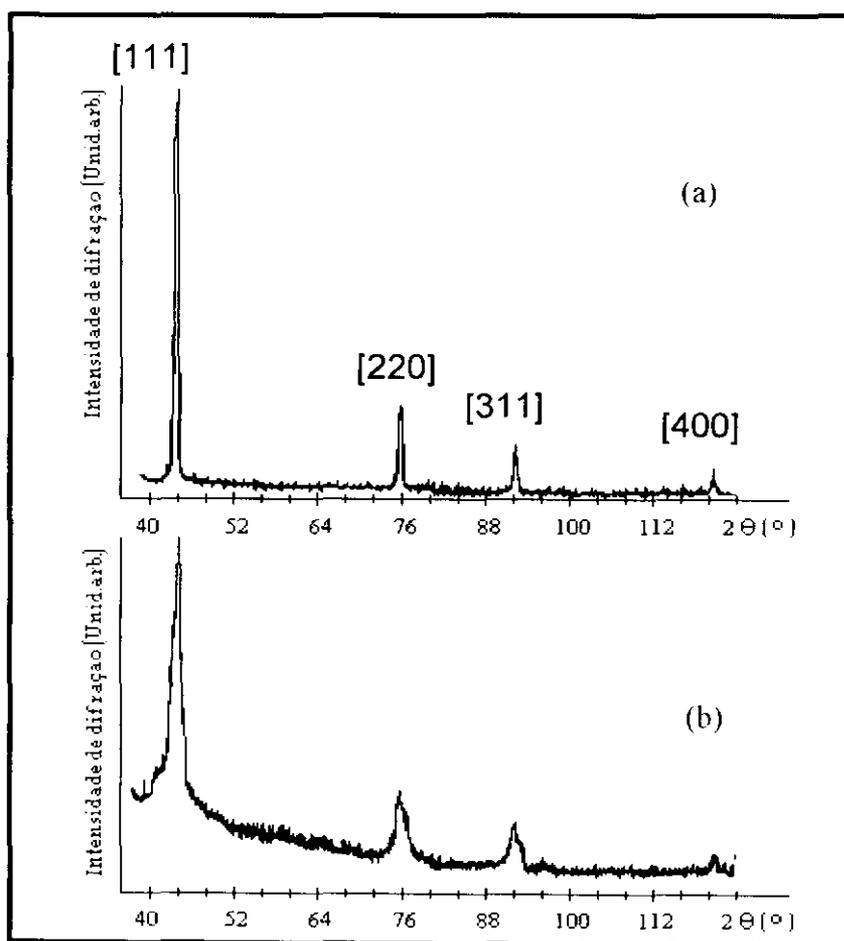


Fig. 4.5. Difratometria de Raios-X: (a) do pó de diamante natural; (b) do filme de diamante policristalino auto-sustentado depositado pelo método de chama oxi-acetilênica.

A linha de base mais elevada pode denotar a presença de fases amorfas no filme depositado. Por outro lado, pelo fato de ter sido operado com uma seção reta do feixe de raios-X larga, de tal forma que o feixe incida praticamente sobre toda a superfície da amostra, este resultado pode estar englobando superposições de diversas regiões do filme (Fig. 4.5).

Outro aspecto que chama a atenção é o fato de todos os perfis de difração do diamante sintético mais largos em relação ao natural (Fig.4.5 (b)), indicando possíveis ocorrências de imperfeições e/ou impurezas na rede cristalina.

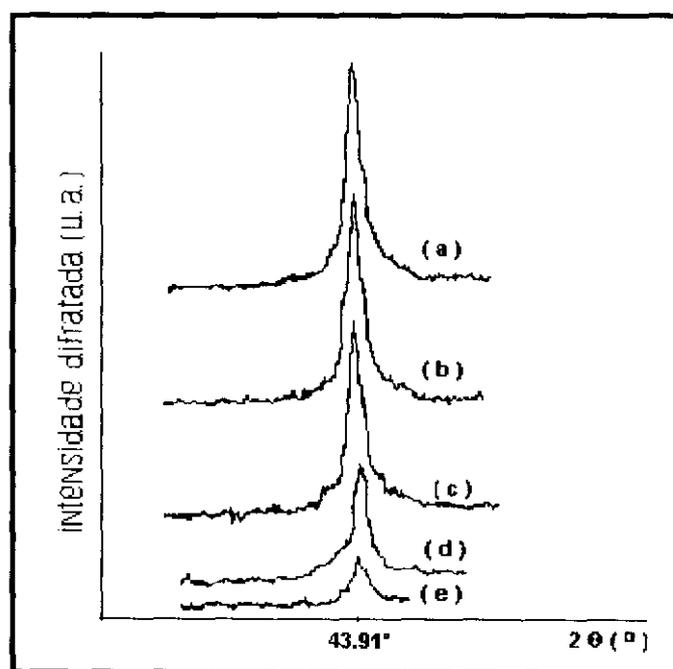


Fig. 4.6. Perfil de difração do plano [111] em diversas posições radiais da amostra do diamante auto-sustentado depositado pelo método de chama de combustão oxi-acetilênica. (a) centro; (b) 1 mm do centro; (c) - 2 mm do centro; (d) 3 mm do centro; (e) 4 mm do centro.

Entretanto, a relação de intensidades dos planos cristalográficos [111], [220] e [311] é concordante com os respectivos valores da JPCDS, o que demonstra a cristalinidade do diamante obtido pelo método utilizado neste trabalho.

As formações reconhecidas como diamante ocorrem mais nas regiões centrais, conforme pode ser verificada nas difratometrias de raios-X realizadas em função das posições radiais.

A análise da razão fase cristalina - fase amorfa (73) é feita, por posição radial na amostra no gráfico da Fig. 4.6, onde a legenda alfabética está na ordem crescente a partir do centro da amostra, milímetro a milímetro, até a borda. Percebe-se que a região mais central da amostra apresenta maior cristalinidade em relação à borda onde a intensidade é sensivelmente menor.

Se os amorfos podem ser formados, ou por saturação de hidrocarbonetos da pena acetilênica, e/ou por influência da temperatura do substrato (33), isto leva-nos a concluir que deve ter ocorrido a segunda hipótese, pois, a periferia da deposição corresponde exatamente a região de incidência da chama próxima ao ar atmosférico. Teoricamente, é a parte da chama de menor temperatura em decorrência de maior contato com o ar frio e, portanto, a região mais pobre em radicais com o potencial químico exigido.

A Fig.4.7 mostra a curva de calibração da razão da intensidade dos perfis de difração pela altura da linha de base em função da razão da quantidade de fase cristalina e fase amorfa. Para essa estimativa da ordem de grandeza do efeito da mistura fase cristalina/fase amorfa, foi utilizada a sílica em vista a dificuldade de se obter carbono amorfo puro.

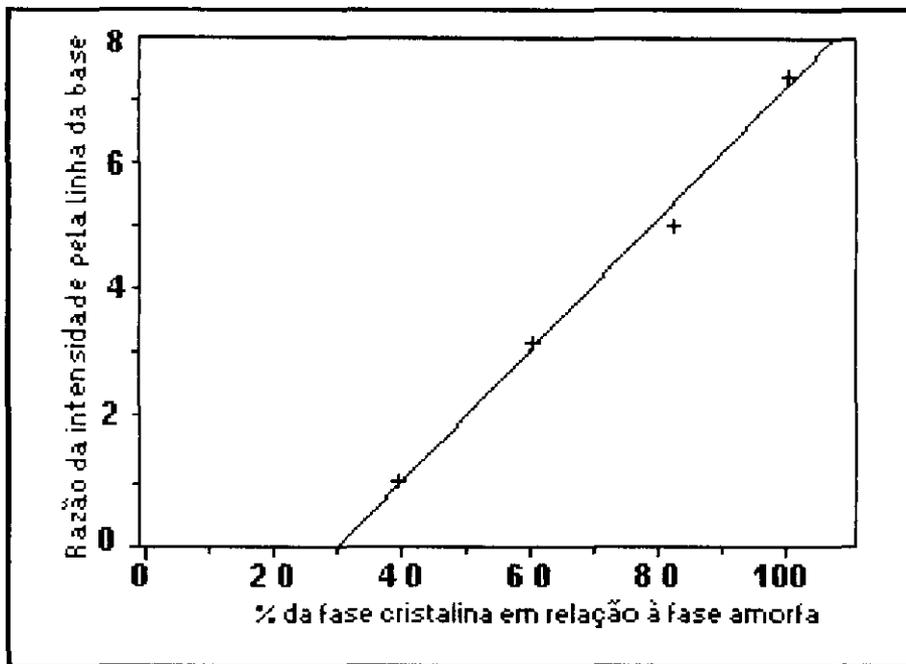


Fig. 4.7. Curva de calibração da razão da intensidade do pico de difração pela altura da linha de base em função da razão da quantidade de fase cristalina e fase amorfa, tendo como base os dados da sílica devido a dificuldade de se obter carbono amorfo puro.

A variação da espessura do filme de diamante ao longo da direção radial está representada esquematicamente na Fig. 4.8 (a), baseada nos dados fornecidos pela curva de calibração (Fig. 4.7).

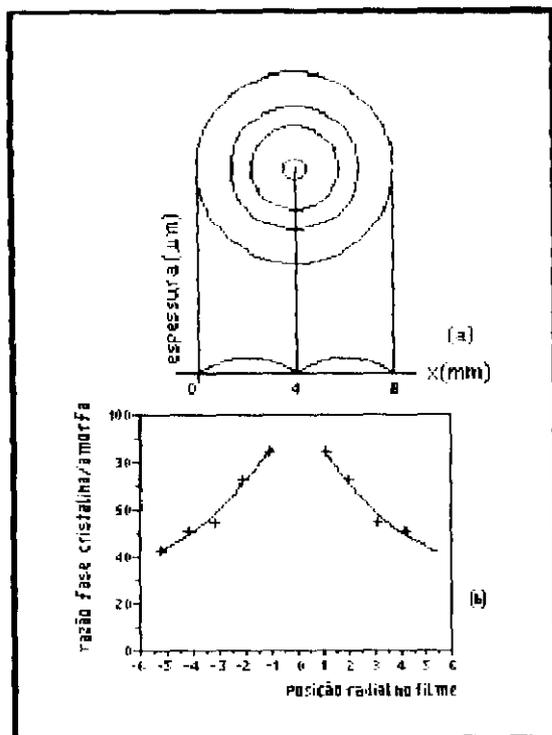


Figura 16. (a) Representação esquemática da variação na espessura do filme de diamante auto-sustentado depositado pelo método de chama de combustão oxi-acetilênica e (b) curva que ilustra a variação da fase cristalina em função da posição radial no filme.

4.2. Aderência do Filme de Diamante CVD em Substrato de Carbetto de Tungstênio pelo Método de Chama Oxi-Acetilênica com Cortina de Argônio

A deposição de filme de diamante CVD pelo método de chama oxi-acetilênica, com cortina de argônio, foi realizada para estudos de aderência dos filmes em superfícies de pastilhas de WC. Neste trabalho, foram considerados dois problemas a serem estudados: a) a qualidade da chama; b) a qualidade da superfície do substrato e a da aderência do filme depositado.

A chama em queimadores convencionais na atmosfera livre envolve, de forma natural, o oxigênio do ar para as suas reações. Como esta participação do oxigênio atmosférico é maior do que o constituinte na pré-mistura que define a razão O_2 / C_2H_2 , a população de radicais carbônicos na pena acetilênica é de difícil monitoramento, afetando diretamente a taxa de deposição. A cortina de gás inerte, isolando a chama do ar atmosférico, permite um melhor controle da mesma, podendo aumentar a taxa de deposição, melhorando inclusive a qualidade do filme depositado (1), tomando-se as necessárias precauções para evitar a super-saturação por hidrocarbonetos.

A deposição do filme aderido de diamante CVD foi feita sobre a superfície de carbeto de tungstênio estático descrito no Capítulo 2 e ilustrado na Fig. 2.1 (b). A chama laminar, com cortina de argônio, foi definida por um fluxo de oxigênio com 0,65 litro por minuto e de acetileno com 0,72 litro por minuto, com velocidade de saída dos gases pré-misturados estimada em torno de 42 m/s. A razão $O_2 / C_2 H_2$, da ordem de 0,90, foi determinada a partir dos valores dos respectivos fluxos.

A temperatura do substrato oscilou entre 700 a 810 °C e o tempo de deposição foi de uma hora, obtendo-se um filme com deposição relativamente uniforme numa área circular com diâmetro da ordem de 7,0 mm e de espessura máxima que pode ser estimado em torno de 10 μ m.

O substrato utilizado é o carbeto de tungstênio sinterizado comercial, tendo como aglutinantes o níquel ou cobalto que são elementos nocivos à nucleação de diamante. O pré-tratamento com ataques químicos, eliminando os elementos inconvenientes à nucleação de diamante, proporcionando a formação de micro-porosidades providenciais à nucleação e à aderência do filme no substrato (17, 30, 38, 65) foi procedida conforme as descrições contidas no Capítulo 2.

4.2.1. Micrografia MEV dos efeitos de indentação no filme de diamante CVD aderido em carbetto de tungstênio

A Fig. 4.8 apresenta detalhes dos efeitos de indentação piramidal Vickers com 25 kgf aplicadas num filme de diamante aderido em carbetto de tungstênio (26). As ações das indentações afetaram somente as regiões diretamente atingidas pelos indentadores piramidais Vickers. Os resultados com indentações com carga de 15 kgf foram muito próximos ao de 25 kgf. Não foram verificadas propagações de trincas ou outras formas de danos ao filme, fato este que pode significar uma aceitável aderência à superfície do substrato.

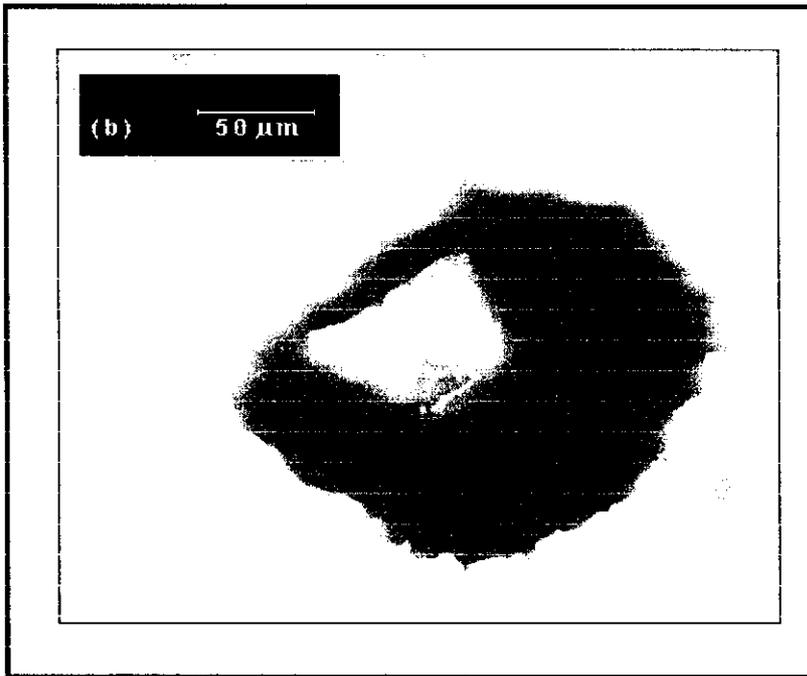


Fig. 4.9. Micrografia MEV da indentação Vickers com carga de 25 kgf sobre o filme de diamante depositado sobre WC pelo método de chama de combustão oxi-acetilênica com cortina de argônio.

4.2.2. Difratoograma de raios-X do diamante CVD aderido em carbeto de tungstênio

O difratograma de raios-X da Fig. 4.10 confirma como diamante o material do filme aderido em WC. Entre todas as linhas que aparecem no espectro, podem ser distinguidas nitidamente os perfis de difração, denotados pela letra **D**, típicas do diamante policristalino e identificadas como sendo correspondentes às orientações [111], [220] e [311] da Fig. 4.5 (a). As demais linhas são devido ao WC sinterizado.

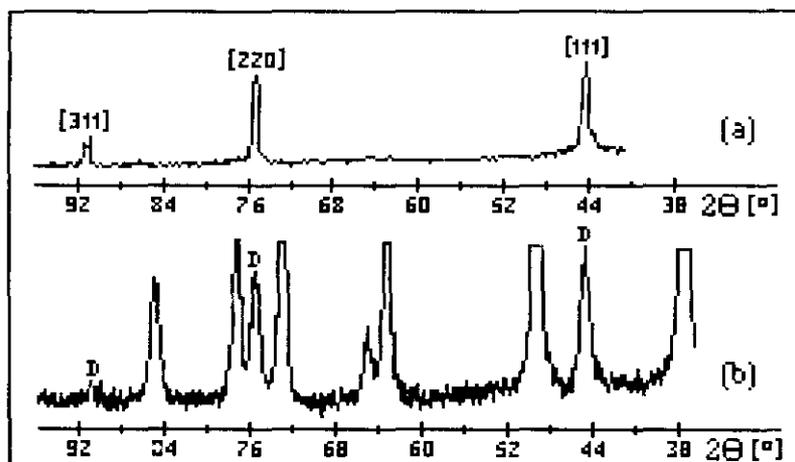


Fig. 4. 10. Difratometria de Raios-X: (a) filme de diamante auto-sustentada; (b) filme de diamante aderido em substrato de WC.

Capítulo 5

A deposição de DLC - diamond-like carbon pelo método de chama oxi-acetilênica

A deposição do filme de DLC foi feita sobre a superfície de carbetto de tungstênio com o sistema de substrato rotativo descrito no capítulo do desenvolvimento da instrumentação e ilustrado na Fig. 2.2. A chama laminar, sem cortina de argônio, foi definida por um fluxo de oxigênio com 0,65 litro por minuto e de acetileno com 0,79 litro por minuto. A razão $O_2 / C_2 H_2$, da ordem de 0,82 foi determinada a partir dos valores dos respectivos fluxos.

A superfície do substrato de WC foi polida em pasta diamantada de granulidade entre 5 e 6 μm até adquirir um aspecto espelhante. Após o polimento, foram adotados todos os procedimentos necessários para o pré-tratamento de WC como no caso de diamante CVD aderido.

A temperatura do substrato oscilou entre 800 a 850 °C e o tempo de deposição foi de três horas, obtendo-se um filme de qualidade variável em função da rotação do substrato.

Foram feitas deposições com rotações de 150 a 1200 rpm, variando de 150 em 150 rpm.

5.1. A micrografia MEV do filme de DLC

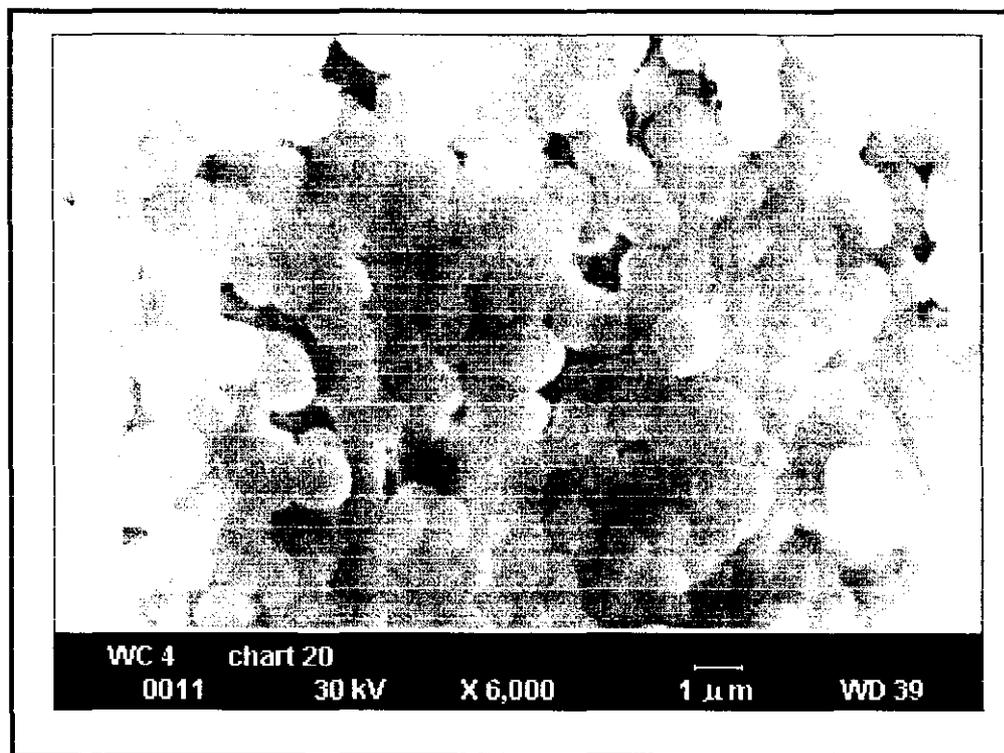


Fig5.1. Micrografia MEV do filme de DLC depositado sobre WC pelo método de chama de combustão oxi-acetilênica com substrato rotativo.

A micrografia MEV da Fig. 5.1 mostra aspectos do filme do carbono depositado, aparentando uma boa uniformidade dos grãos de aproximadamente 1 μm em média, e poucos defeitos superficiais. Apresenta uma morfologia com pouca rugosidade, indicando uma textura

bastante plana e lisa, sem maiores acidentes topográficos, sendo os mesmos avaliáveis somente com aumento da ordem de 6000 vezes.

5.2. A difratometria de raios-X do filme de DLC

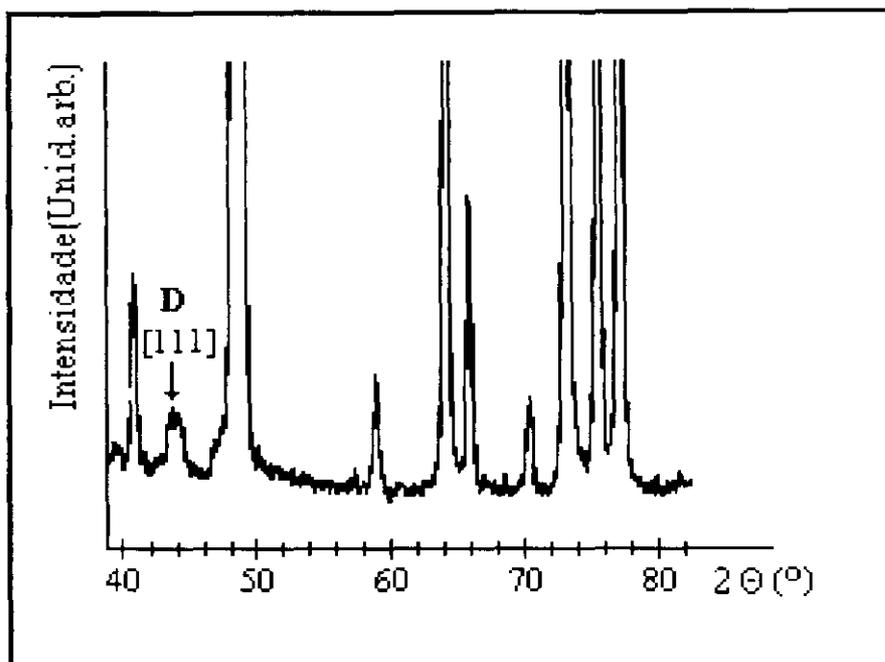


Fig. 5.2. Difractometria de raios-X do filme DLC depositado em substrato de carbeto de tungstênio pelo método de chama oxiacetilênica e substrato rotativo. Somente a linha $2\theta = 44^\circ$ não pertence ao padrão de difração de raios-X do WC e sim à orientação [111] do diamante. A linha correspondente ao $2\theta = 75^\circ$ do diamante, se existir, não é possível ser identificado devido à sobreposição com uma das linhas do WC.

Os testes de difratometria de raios-X indicaram somente pequena formação cristalina nos filmes DLC, aparecendo somente as difrações características do WC, material dos substratos utilizados e o perfil de

difração em $2\theta = 44^\circ$, correspondente à orientação [111] do diamante, de baixa intensidade, indicado na figura pela letra D. Os demais perfis podem ou não existir, nada podendo ser afirmado em virtude dos mesmos ocorrerem para ângulos correspondentes às linhas normais de difração do carvão de tungstênio.

Dessa forma, existem indicações de que o carbono depositado encontra-se em redes randômicas de ligações covalentes tipo sp^3 e sp^2 , diferentemente de diamante ou de grafite cristalino (6).

5. 3. O espectro Raman do filme de DLC

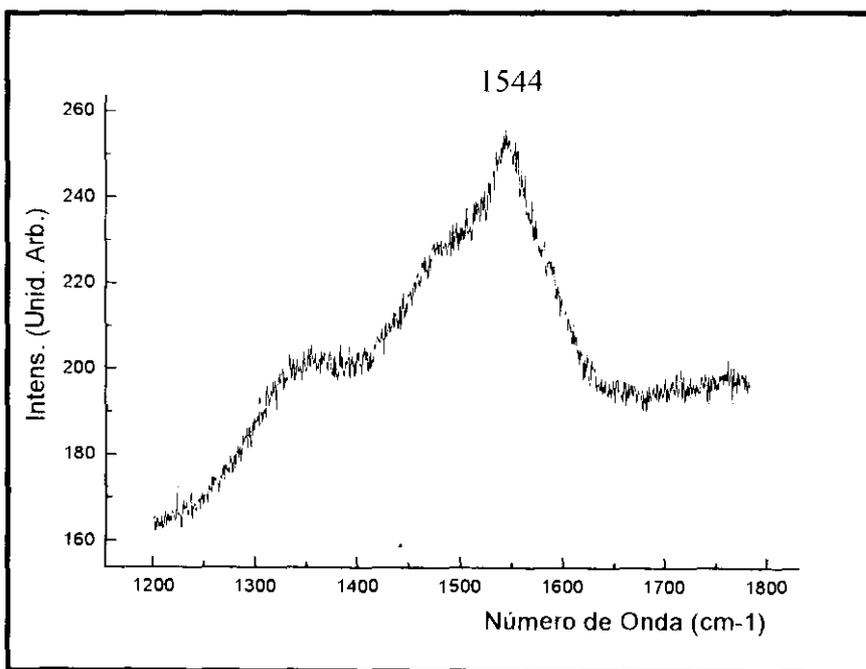


Fig. 5.3. Espectro Raman do filme depositado sobre substrato de WC por chama de combustão oxí-acetilênica. A forma triangular alargada em torno de 1544 cm^{-1} é típico de DLC.

O espectro Raman da Fig. 5.3 do filme está em conformidade com o espectro típico de DLC (27, 39, 41, 72), com a sua forma triangular, alargada em torno de 1544 cm^{-1} . A forma e a posição do pico são também consistentes com aquelas obtidas por outros métodos. As pequenas diferenças que aparecem podem ser atribuídas a possíveis defeitos e/ou tensões internas no filme e entre o filme e o substrato.

5.4. Propriedades mecânicas, elétricas e aspectos do filme de DLC depositado

O aspecto visual mais opaco, a olho nu, dos filmes depositados à rotação abaixo de 300 rpm, embora mereça ser melhor investigado, indica uma influência da rotação na qualidade do filme depositado. Os filmes obtidos acima desta velocidade de rotação mostram nitidamente a formação de íris nas bordas do filme, indicando uma razoável transparência óptica na região do visível. Por outro lado, para rotações acima de 750 rpm, embora aparentemente a qualidade seja mantida, diminui sensivelmente a quantidade do filme depositado por unidade de tempo, o que faz supor um compromisso entre a cinética e termodinâmica dos radicais e a dinâmica rotacional do substrato.

Um teste de dureza preliminar foi feito em relação à dureza do substrato WC sem o filme de DLC. No microscópio óptico com magnificações de 600 a 700 vezes, que equipa a bancada metalográfica utilizada para as micro-indentações, foi perfeitamente visível as impressões registradas no WC, obtendo-se o valor aproximado de 3400 kgf/mm^2 . Porém, nos substratos com os filmes de DLC, as impressões das indentações realizadas nas mesmas condições que a do WC, não foram observadas na forma característica, uma indicação qualitativa de dureza maior que a do WC utilizado como substrato.

A resistividade elétrica foi determinada como sendo em torno de $0,3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, valor este comparável aos dos diamantes do tipo I a e II a. Em determinadas regiões do filme foram obtidos valores próximos a $30 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.

5.5. O glassy carbon

Outra fase alotrópica do carbono sólido que poderá ser de grande importância é a do "glassy carbon", cujo espectro Raman do filme depositado está apresentado na Fig. 5.4. Embora apresente também uma excepcional dureza (acima de 3000 kgf/mm^2), a condutividade elétrica é muito alta, tanto que colocou em curto-circuito o equipamento utilizado.

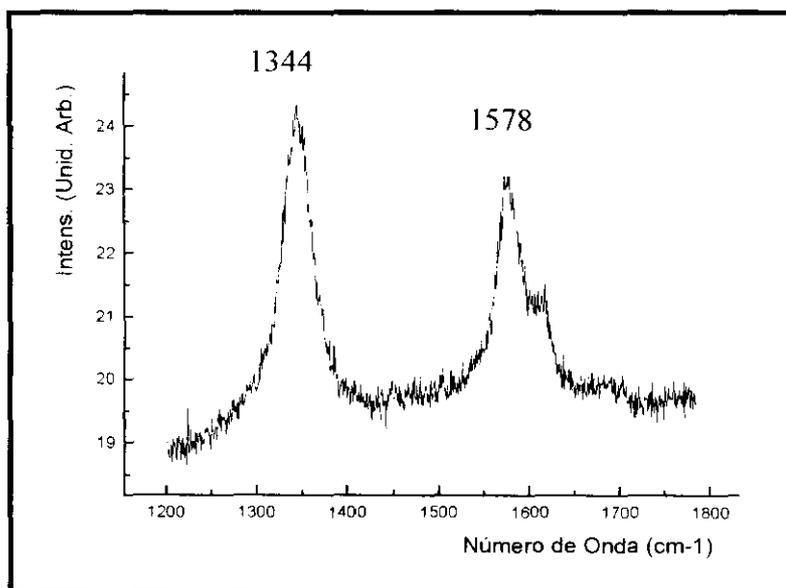


Fig. 5.4. Espectro Raman do filme depositado sobre substrato de WC por chama de combustão oxi-acetilênica.

A alteração no tipo de material depositado, em relação ao esperado DLC, deve ter ocorrido em função da elevação acidental da

temperatura do substrato durante a deposição, tendo esta oscilado entre 800 e 1000 °C, mantidas todas as outras condições de deposição.

O espectro Raman permite uma nítida identificação com o "Glassy Carbon", que apresenta duas linhas distintas e relativamente menos largas. A primeira ocorre em 1344 cm^{-1} e a outra em 1578 cm^{-1} , comparáveis com o 1343 cm^{-1} e 1591 cm^{-1} , resultados apresentados por D. S. Knight e W. B. White (41), sendo a primeira linha mais intensa do que a segunda. Dessa forma, os dados levantados sobre o filme depositado à temperatura próxima a 1000 °C indicam uma possível influência da temperatura do substrato na qualidade do carbono depositado.

A causa da alta condutividade elétrica deste material ainda é assunto a ser melhor investigado, porém, não deve ser devido ao grafite, pois a presença do mesmo no filme não foi registrada pela difratometria de raios-X.

CONCLUSÕES.

O estudo da distribuição radial das razões entre fases cristalina e amorfa por difratometria de raios-X foi realizado em filmes de diamante CVD depositados por chama oxi-acetilênica, em substrato estático e com maçaricos comerciais convencionais.

A região próxima ao centro da amostra foi caracterizada como a de maior concentração de micro-cristais de diamante, sendo identificados os perfis de difração de raios-X correspondentes às orientações cristalográficas [111], [220] e [311], característicos do pó de diamante natural, segundo os padrões da JPCDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

Os amorfos podem ser formados, ou por saturação de hidrocarbonetos da pena acetilênica, ou pela influência da temperatura do substrato (63), ou pela baixa energia dos radicais, ou ainda por uma combinação destes fatores. Porém, os parâmetros que definem a saturação da pena acetilênica, ou a temperatura do substrato, foram devidamente monitorados para se evitar condições inadequadas para a deposição. Dessa forma, a deposição de amorfos deve ter sido em

decorrência da terceira hipótese, pois, a periferia da deposição corresponde exatamente à região de incidência da chama próxima ao ar atmosférico. Teoricamente, é a parte da chama de menor temperatura em decorrência de maior contato com o ar frio e, portanto, a região mais pobre em radicais com o potencial químico exigido.

Outra contribuição importante deste trabalho consiste no fato de que o método de chama oxi-acetilênica, com o substrato rotativo, constitui-se numa alternativa para obtenção de filmes DLC de qualidade.

Os resultados obtidos são compatíveis com os dos outros métodos, como podem ser verificados no espectro de espalhamento Raman típico de DLC, com a forma triangular centrado em 1544 cm^{-1} (Capítulo 3), assim como os valores de dureza micro-Vickers da ordem de 3400 kg/mm^2 e da resistividade elétrica maior do que $0,3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.

A micrografia MEV permite avaliar a qualidade morfológica da deposição de DLC pela granulosidade média em torno de $1,2 \mu\text{m}$ e a relativa regularidade na formação dos grãos no filme como pode ser avaliada nas micrografias.

A existência de uma linha de difração de raios-X localizada a $2\theta = 44^\circ$, de pequena intensidade, correspondente a orientação $[111]$ do diamante, pode estar indicando a existência de ligações tetragonais sp^3 , porém, não na quantidade e no arranjo estrutural que caracteriza o carbono depositado como diamante, prevalecendo a natureza amorfa da sua forma. O fato ocorre em virtude da existência de uma rede randômica de ligações tetragonais sp^3 e trigonais sp^2 , caracterizando o material como de estrutura amorfa. A ausência do grafite é comprovada pela difratometria de raios-X que não registra nenhum outro perfil de difração relativos às formas cristalinas de carbono.

O fato da deposição ocorrer em atmosfera livre, os ajustes dos parâmetros do processo são relativamente mais complicados, porém, a

O fato da deposição ocorrer em atmosfera livre, os ajustes dos parâmetros do processo são relativamente mais complicados, porém, a simplicidade instrumental, o seu baixo custo e a qualidade da deposição de DLC, justificam a continuidade dos trabalhos no sentido de viabilizar o método como uma alternativa de síntese de diamante e deposição de outras formas do carbono interessantes à ciência e à tecnologia.

Apêndice 1

O diamante CVD e o diamond-like carbon - DLC

O diamante^{*} foi descoberto na Índia por volta do século XII A.C. e, por mais de dois milênios, encontrados somente em cascalho de rios como cristais ou fragmentos. As descobertas de cascalho em terra e dos kimberlitos contendo diamantes são mais recentes, tendo ocorrido por volta do ano de 1870. Entretanto, as dificuldades de extração e a ocorrência natural em quantidades reduzidas são quadros inalterados até tempos atuais, apesar destas recentes descobertas.

O mercado mundial de diamante natural, nos últimos trinta anos, tem verificado uma evolução pouco significativa, estagnado aproximadamente em torno de 50 milhões de quilates anuais (66).

A oferta abaixo da demanda e a sempre apreciada aplicação em joalheria, a alternativa da síntese do diamante data de tempos que antecedem a era científica. No entanto, o completo desconhecimento da

^{*} Assim chamado pela sua origem grega "adâmas", que significa indomável ou invencível.

sua natureza cristalina constituiu-se em um obstáculo intransponível para a época.

Até a Idade Média, a palavra cristal era relacionada somente ao gelo e ao quartzo, quando então, foi atribuído o significado mais geral como atualmente a conhecemos.

Apesar dos insucessos acumulados durante tanto tempo de tentativas de síntese de diamante, os novos conhecimentos desenvolvidos a partir do século XVI, induziram alguns mais interessados a realizarem observações e investigações mais científicas de cristais.

Por volta do século XVII, foi constatada pela primeira vez o caráter repetitivo das formas de cristais encontrados na natureza, e também, em alguns cristais crescidos em laboratório. Os estudiosos da época, baseados nestas observações, foram induzidos a acreditar que estes sólidos eram agregados repetitivos de blocos elementares, uma forma similar à disposição de blocos em uma construção civil. O modelo de Calcita de Huyghens de 1600 (40) representa muito bem a concepção da época.

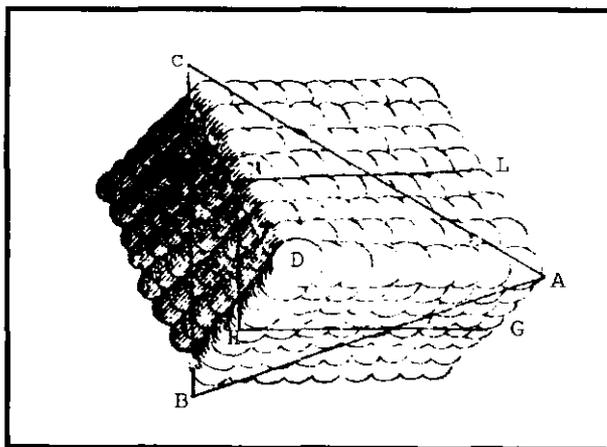


Fig. A.1. Blocos elementares de Calcita - Modelo de Huyghens.

A descoberta da constituição química do diamante, no ano de 1797, foi o primeiro passo significativo dado pelos pesquisadores para obter uma compreensão mais científica. Por outro lado, a sua forma estrutural continuou desconhecido ainda por pouco mais de um século, quando técnicas de difração de raios-X vieram a revolucionar a cristalografia como um todo. Atualmente, sabe-se que estes blocos são átomos ou grupos de átomos e que, cristais são arranjos periódicos tridimensionais de átomos de um ou mais elementos, conhecimentos estes obtidos a partir de importantes trabalhos desenvolvidos, principalmente, a partir do século XIX.

Em 1822, R. J. Haüy descobriu que o número de índices das direções de todas as faces do cristal são inteiros exatos. A. L. Seeber, por sua vez em 1824, sugeriu uma lei empírica da força interatômica, com regiões tanto atrativas como repulsivas, e que, em função dessas ações intercaladas, resultariam no arranjo de redes para estabelecer estados de equilíbrio estáveis para um sistema de átomos idênticos. No entanto, o estabelecimento definitivo da cristalografia, como Ciência, viria a acontecer somente quase um século depois.

A Física do Estado Sólido, como hoje a conhecemos, tem a data histórica de 08 de junho de 1912 para a cristalografia. Nesta data, foi apresentado um artigo intitulado “Efeitos de Interferência com Raios Röntgen” na Academia de Ciências de Munique. Na realidade, tratava-se de uma publicação referente a dois trabalhos: A primeira, o de Max Von Laue sobre a teoria elementar de difração de raios-X por arranjo periódico de átomos e, a segunda, o de W. Friedrich e P. Knipping sobre as primeiras observações experimentais da difração de raios-X por cristais (40).

O trabalho inédito da determinação da estrutura cristalina, por análise da difração de raios-X, foi feita por W. L. Bragg em 1913 em cristais de KCl, NaCl, KBr e KI.

Naturalmente, estes avanços alcançados tiveram também um significado especial na compreensão da forma estrutural do diamante (5, 41).

Nas últimas décadas, as novas técnicas de caracterização de cristais como a microscopia eletrônica de varredura, a de tunelamento, a espectroscopia de espalhamento Raman, a espectroscopia de perda de energia de elétrons, entre outras, tem contribuído decisivamente no desenvolvimento de diferentes métodos de deposição do diamante.

A partir desses conhecimentos a cerca da constituição química e da natureza estrutural, o crescimento de cristais em geral, e em especial o do diamante, tem alcançado grandes progressos nos meios industriais e acadêmicos. Porém, para se chegar ao atual estágio de desenvolvimento, a deposição de diamante passou por diferentes fases, desde a descoberta da sua composição química no final do século XVIII.

Na década de 1920, foram descobertas as condições termodinâmicas para a formação do diamante, porém, nada de significativo foi alcançado por aproximadamente três décadas.

Os primeiros resultados concretos de síntese de diamante, à baixa pressão, foram conseguidos por W. G. Eversole* da Union Carbide Corporation, sobre semente de diamante no início da década de 1950, e por pesquisadores suecos da Alemanna Svenska Elektriska Aktiebolaget - ASEA, pelo processo à alta pressão**, HP-HT - de High Pressure-High Temperature, e sem semente, além dos trabalhos de F. P. Bundy e colaboradores (12).

* W. G. Eversole. U.S. Patents 3030187 e 3030188 (1962).

** pressão entre 50.000 e 100.000 atm e temperatura aproximada de 1.600 °C.

No período de 1956 até tempos recentes, B. Deryagin e pesquisadores da ex-União Soviética, foram os poucos a persistirem em pesquisas teóricas e experimentais sobre o tema, e o processo de síntese de diamante à baixa pressão não apresentou avanços importantes, tanto que o mercado do diamante sintético foi dominado pela produção pelo processo de alta pressão até tempos muito recentes.

Porém, no final da década de 1970, a contribuição dos persistentes pesquisadores russos, no processo à baixa pressão, veio com a descoberta da função do hidrogênio atômico no processo.

O hidrogênio misturado aos gases reagentes promove a remoção do grafite e/ou outras formas de carbono amorfo, e dando estabilidade à superfície do diamante em deposição, fato que proporcionou uma nova era na história do diamante sintético.

A partir da década de 1980, diferentes métodos de síntese de diamante, à baixa pressão, têm sido objeto de pesquisa de grande interesse acadêmico e industrial em diversos países. Nessa época, importantes progressos, principalmente no que se refere à taxa de deposição, foram alcançados por S. Matsumoto e colaboradores na síntese de diamante, a partir da fase vapor, conhecido como CVD - do inglês Chemical Vapor Deposition. Em 1982, eles iniciaram uma série de publicações de importantes resultados dos trabalhos iniciados em 1974 no National Institute for Research in Inorganic Materials do Japão (36, 43-46, 51).

No final da década de 1980, o diamante CVD competia em igualdade com o diamante HP-HT em termos de valores comercializados no Japão, um dos mercados atuais mais importantes do mundo, dividindo cifras da ordem de um bilhão de dólares. Atualmente, o mercado japonês está sendo dominado pelo diamante CVD (22), numa proporção

aproximada de 5 por 1, com uma previsão de dobrá-la até o fim do milênio.

O método de deposição de diamante por chama oxi-acetilênica foi trabalhado primeiro por Y. Hirose e colaboradores (33), tendo sido publicado seus resultados, assim como a sua confirmação por J. E. Butler et al (13), em 1988.

No Brasil, este mesmo método foi anunciado em 1992 por V. J. Trava-Airoldi et al (67) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, assim como resultados de trabalhos realizados com outros métodos CVD em diversas publicações do grupo (7, 20, 55, 56, 66-68), assim como de outros autores (14, 15, 20, 21, 25, 26, 54, 69, 73). Atualmente, no país temos conhecimento de várias instituições de pesquisas envolvidas na síntese de diamante.

Paralelamente, ocorreu também o desenvolvimento de uma outra forma alotrópica de carbono sólido, conhecido como DLC do inglês diamond-like carbon, também um material de grande interesse científico e tecnológico em razão de suas propriedades químicas e físicas próximas às do diamante.

A primeira referência ao DLC, na forma a-C-H ou a-C, foi feita por H. Schmellenmeir em 1953, porém, os resultados mais concretos foram anunciados somente em 1971 por S. Aisenberg and R. Chabot, e confirmados por E. G. Spencer et al em 1976 (62).

Atualmente, tanto a síntese de diamante por diversos métodos, como a de deposição de DLC, tem seus resultados apresentados em inúmeras publicações científicas em toda parte do mundo, embora as do DLC em proporção muito menor. Os nossos resultados de pesquisa com DLC foram apresentados no 12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, versão 1996 de Águas de Lindóia, SP (25).

Apêndice 2

Composição química, classificação e propriedades do diamante

O diamante tem a sua composição química extremamente simples. A sua formação cristalina é constituída de arranjos de átomos de um único elemento: **o carbono**.

Conforme J. E. Field (18), as possíveis diferenciações entre espécies, naturais ou sintéticas quanto às composições químicas, somente as incorporações de Boro e/ou Nitrogênio nas redes cristalinas do diamante determinam critérios de classificação.

As incrustações e outras formas de agregados não são levadas em consideração, embora tenham sido identificados mais de duas dezenas de elementos em diamantes naturais (18).

A constituição química e estrutura cristalina, com ligações carbono-carbono covalente tipo sp^3 , conferem propriedades químicas e físicas muito especiais e de grande importância para a Ciência e Tecnologia.

A.2.1. Tipos de diamante natural e sintético

Tipo I.a

São diamantes que contém nitrogênio como impureza em quantidades, que variam pouco, em torno de 1%. É uma característica da maioria dos diamantes naturais.

Os agregados de nitrogênio acomodam-se no cristal de forma não paramagnética.

Tipo I.b

O diamante tipo I.b contém nitrogênio em concentrações acima de 500 ppm, que ocupa espaços da rede cristalina em substituição aos átomos de carbono, produzindo ressonância paramagnética.

Quase que a totalidade dos diamantes sintéticos são deste tipo e são raríssimas as ocorrências de diamantes naturais desta classificação.

Tipo II.a

São diamantes muito raros na natureza. O nitrogênio, encontra-se como impureza no diamante em quantidades insuficientes e não são detectados em espectroscopia de absorção de infra-vermelho e de ultra-violeta.

Tipo II.b ou tipo p

Outro tipo de diamante extremamente raro na natureza. As concentrações de nitrogênio são menores do que a do tipo II.a, tanto que alguns dos “borons acceptors” não são preenchidos e o cristal torna-se um semicondutor do tipo p. Estes podem ser sintetizados procedendo-se a exclusão do nitrogênio e posterior incorporação de boro.

Mistos

Alguns diamantes, mesmo naturais, podem ter características e propriedades de mais de um tipo dos quatro acima descritos. Nos sintéticos, a possibilidade de manipulação conveniente dos parâmetros envolvidos no processo de deposição, faz com que materiais do tipo misto sejam obtidos com características desejáveis para cada aplicação.

A.2.2. Estrutura cristalina e densidade

A Fig. A.2.1 apresenta a representação tridimensional da forma estrutural cúbica própria de diamante, conhecida como cúbica de face centrada diamantina, ou simplesmente estrutura de diamante como o silício, o germânio e o estanho, diferente do cúbico de face centrada (cfc) e do cúbico de corpo centrado (ccc).

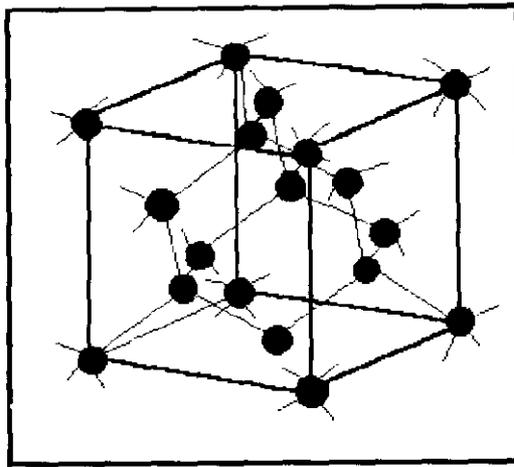


Fig.A.2.1. Representação tridimensional da estrutura cristalina cúbica de diamante.

Cada átomo de carbono tem quatro vizinhos mais próximos com ligações tetragonais covalentes do tipo sp^3 , que explica a grande dureza do diamante. A Tab. A.1. lista os valores numéricos dos principais parâmetros estruturais dos cristais de diamante.

Tab. A.1. Valores numéricos dos parâmetros estruturais dos cristais de diamante.

Grupo Espacial:	Cúbico $Fd\bar{3}m-O'_h$
Célula Unitária: Constante de rede:	$[(356683 \pm 1) \text{ a } (356725 \pm 3)] \times 10^{-6} \text{ nm}$
Localização de átomos:	$(0,0,0)$, $(1/2,1/2,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$, $1/4,1/4,1/4)$, $(3/4,3/4,3/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$ e $(3/4,1/4,3/4)$
Número de átomos por célula unitária:	08 (oito)
Número de átomos por m^3 :	$1,77 \times 10^{29}$
Peso atômico:	12,01
Raio atômico:	0,077 nm

Tab. A.1. Valores numéricos dos parâmetros estruturais dos cristais de diamante. (continuação)

Distância entre átomos vizinhos próximos:	$(154450 \pm 5) \times 10^{-6} \text{ nm}$
Densidade Média:	$(3,51524 \pm 0,00005) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
Densidade Média do tipo I:	$(3,51537 \pm 0,00005) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
Densidade Média do tipo II:	$(3,51506 \pm 0,00005) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$

Obs.: Todos os valores das grandezas dependentes de temperatura referem-se às determinações feitas a 25 °C.

A.2.3. Propriedades mecânicas

Existem muitos resultados de testes de resistência do diamante a fatores mecânicos externos aplicados sobre ele. Em uma síntese, as principais propriedades são enumerados na Tab. A. 2.

Tab. A.2. Principais propriedades mecânicas de diamante.

Resistência ao risco.(escala Mohs):	$M = 10$
Resistência a Fraturas(escala Knoop):	Plano (111): $H_K = 9 \times 10^3 \text{ kg.mm}^{-2}$ Plano (001): $H_K = 10,4 \times 10^3 \text{ kg.mm}^{-2}$
Coeficiente de atrito médio:	$\mu = 0,1$ [no plano (111): $0,05 < \mu < 0,15$]
Módulo de Young:	$0,50 \times 10^{11} < E < 10,54 \times 10^{11} \text{ Nm}$
Razão de Poisson:	$\nu = 0,2$
Módulo de Bulk:	$4,42 \times 10^{11} \text{ N.m}^{-2} < K < 5,9 \times 10^{11} \text{ N.m}^{-2}$
Fluxo plástico (Mobilidade da matéria):	Tipo Ia: $T > 2100 \text{ K}$, Tipo IIa: $T > 1900 \text{ K}$

A.2.4. Propriedades ópticas

A transparência óptica do diamante depende do índice de contaminação do cristal por elementos estranhos à sua composição química, ou à sua natureza estrutural em casos de diamantes sintéticos, que podem ser agregados de micro-cristais.

No geral, o diamante tem excelente transparência para um largo espectro, desde UV até IVL, apresentando pequenas variações no índice de refração conforme o comprimento de onda. O índice de refração também pode ser uma função da temperatura e pressão segundo os resultados obtidos por J. Fontanella et al (19).

Alguns valores de índices de refração, medidos a CNTP, para o visível e UV, encontram-se listados na Tab. A.3.

Tab. A.3. Valores dos índices de refração do diamante e a frequência de corte.

Índice de Refração: $\mu = 2,4099$ para $\lambda = 6563 \text{ \AA}$

$\mu = 2,4173$ para $\lambda = 5893 \text{ \AA}$

$\mu = 2,4237$ para $\lambda = 5461 \text{ \AA}$

$\mu = 2,4355$ para $\lambda = 4861 \text{ \AA}$

$\mu = 2,7151$ para $\lambda = 2265 \text{ \AA}$

Frequência de Corte para UV: $\nu = 1,325 \times 10^{15} \text{ Hz}$

A.2.5. Propriedades térmicas e elétricas

O diamante tem alta resistividade elétrica, com $\rho \geq 10^{10} \Omega.m$, podendo atingir valores da ordem de $10^{18} \Omega.cm$. Porém, com a incorporação de boro, ele pode ter propriedade semicondutora.

A condutividade térmica típica de diamante é da ordem de $2,3 \times 10^3 W / m.K$, da ordem de cinco vezes maior do que a do cobre, por exemplo.

SUMMARY

Recent advances in the CVD (chemical vapor deposition) process for low pressure deposition of the diamond and of the DLC (diamond-like carbon) have attracted many researchers into this field in academic and industrial laboratories. The unusual physical and chemical properties of these materials make them highly desirable for scientific and technological applications.

In this thesis work the oxy-acetylene flame method has been applied to grow diamond and DLC films. A typical diamond self-standing sample has been deposited on TiN substrate at 800 ° C, using a water cooled nozzle with pre-mixed gases. The ratio O_2/C_2H_2 was held at 0.9 and oxygen flux of 670 sccm for about three hours. The detached thick film has been characterized by X-ray diffraction in a novel methodology as applied to diamond particles embedded in an amorphous matrix. A thin X-ray beam has been scanned point by point along a diameter of the sample. In this way the amount of crystalline phase has been mapped and quantified relatively to the amorphous phase.

For the growth of DLC film, the usual oxy-acetylene flame method has been modified to allow for the rotation of the substrate at high speed as compared to rotations applied to the substrate in order to accomplish uniform deposition. A typical DLC film has been grown on a tungsten carbide (WC) substrate at 820 °C and rotating about 600 rpm for three hours. The O_2/C_2H_2 ratio 0.85 is lower than in the case of diamond. The smooth, well adhered film to the WC substrate has been identified as being DLC by Raman spectroscopy. The test of hardness and electrical resistivity turned out to be consistent with the same properties exhibited by DLC films obtained by previous methods.

Deposition of diamonds and related materials requires precise control of gas flow. This has been accomplished by connecting two rotameters in parallel, one for large flow and the other for small one, each carefully calibrated for each specific gas in a direct manner. Besides the gas flow, the control of the substrate high temperature independently of the flame itself, poses some practical problems. By combining material properties, geometry, and simplified heat conduction theory, a novel device has been developed to hold stable the high temperature of a substrate for long periods of deposition.

Keywords: Synthetic diamond; oxy-acetylene flame; chemical vapor deposition; diamond-like carbon; amorphous carbon

Referências bibliográficas

1. Abe, T., Suemitsu, M., Miyamoto, N. J. of Crystal Growth **143**, 206 (1994).
2. Abe, T., Suemitsu, T., Miyamoto, N., Sato, N. J. Appl. Phys. **73** (2), 971 (1993).
3. Akatsuka, F., Hirose, Y., Komaki, K. Japanese. J. of Appl. Phys. **27** (9), L1600 (1988).
4. Anderson, A.. "The Raman Effect", 1-2, Marcel Dekker, Inc., NY (1971)
5. Angus, J. C., Hayman, C. C. Science **241**, 913 (1988).
6. Angus, J. C., Jansen, F. J. Vac. Sci. Technol. **A 6**, 1778 (1988).
7. Barreto, P. R., Del Bosco, E., Trava-Airoldi, V. J. Rev. Brasil. Apl. de Vácuo **11** (2), 71 (1992).
8. Bhargava, R., Bist, R., Sahli, R., Aslam, R., B. Tripathi, H. Appl. Phys. Lett. **67** (12), 1706 (1995).
9. Bonnot, A. M. Thin Solid Films **185**, 111 (1990).
10. Bonnot, A. M., Physical Review **B 41**, 6040 (1990).
11. Bozeman, S. P., Tucker, D. A., Stoner, B. R. J. T. Glass, and W. M. Hooke, Appl. Phys. Lett. **66** (26), 3579 (1995).
12. Bundy, F. P., Hall, H. T. Strong, H. M., Wentorf, R. H. Nature **176** (4471), 51 (1955).

13. Butler, J. E., Celii, F. G., Oakes, B. B., Hanssen, L. M., Carrington, W. A., Snail, K. A. *High Temperature Sci.* **27**, 183 (1990).
14. Doi, I., Baranauskas, V., Franco, M. K. D., Chang, D. C., Peterlevitz, A. C., Alcócer, J. C. A. *Rev. Brasil. Apl. de Vácuo* **11** (2), 12 (1993).
15. Doi, I., Franco, M. K. D., Peterlevitz, A. C., Baranauskas, V. *Rev. Brasil. Apl. de Vácuo* **14** (1,2), 12 (1995).
16. Fan, W. D., Chen, X., Jagannadham, K., Narayan, J. *J. Mater. Res.* **9** (11), 2850 (1994).
17. Fayer, A., Glozman, O., Hoffman, A. *Appl. Phys. Lett.* **67** (16), 2299 (1995).
18. Field, J. E. "Properties of natural and synthetic diamond" (ed. J. E. Field), 1992, London, Academic Press.
19. Fontanella, J., Johnston, R. L., Colwell, J. H., Andeen, C. *Applied Optics* **16** (11), 2949 (1977).
20. Franco, M. K. D., Doi, I., Peterlevitz, A. C., Alcócer, J. C. A., Chang, D. C., Baranauskas, V., Rodrigues, C. R., Trava-Airoldi, V. J. *Rev. Brasil. Apl. de Vácuo* **13** (1,2), 46 (1994).
21. Fritzen, C. L., Hinrichs, R., Guimarães, L. B., Lisboa, J. A., Livi, R. P., Jornada, J. A. H. *Rev. Brasil. Apl. de Vácuo* **10** (2), 71 (1991).
22. Fujimori, N. *J. of the Ceramic Society of Japan: The centennial Memorial Issue* **99** (10), 1063 (1991).
23. Goodbole, V. P., Jagannadham, K., Narayan, J. *Appl. Phys. Lett.* **67** (9), 1322 (1995).
24. Grill, A., Meyerson, B. S., Patel, V. V., Reimer, J. A., Petrich, A. J. *Appl. Phys.* **61** (8) 2874 (1987).
25. Haga, M. S., Nagai, Y. E. *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências de Materiais - CBECIMAT*, **1**, 519 (1996)
26. Haga, M. S., Nagai, Y. E., Avelar, M., Suzuki, C. K. *Anais do 50º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM. São Pedro, SP*, (1995).

27. Hanabusa, M., Tsujihara, K. J. Appl. Phys. **78** (6), 4267 (1995).
28. Harker, A. B. R & D Magazine, March 84, (1990).
29. Harris, H., Weiner, H., Perry, T. A. J. Appl. Phys. **70** (3), 1385 (1991).
30. Has and Z., Mitura, S. Thin Solid Films **128**, 353 (1985).
31. Hayden, H. W., Moffatte, W.G., Wulff, J. "The Structure and Properties of Materials - Mechanical Behavior", V. III, (firsth edition), 1965, John Wiley & Sons, Inc., N.Y. - USA.
32. Himmelblau, D. M. "Engenharia Química: Princípios e Cálculos, 4^a ed., Prentice/Hall do Brasil, RJ (1984).
33. Hirose, Y., S. Amanuma, S., Komaki, K. J. Appl. Phys. **68** (12), 6401 (1990).
34. Holland, L., Ojha, S. M. Thin Solid Films **58**, 107 (1979).
35. Incropera, F. P., Witt, D. P. de "Introduction to Heat Tranfer", 2^o ed., John Wiley & Sons, NY (1990).
36. Kamo, M., Sato, Y., Matsumoto, M., Setaka, N. J. Cryst. Growth **62**, 642 (1983).
37. Kempfer, L. Materials Engineering, **5**, 26 (1990), **8**, 28 (1991).
38. Kim, J. S., Cappelli, M. A. Appl. Phys. Lett. **67** (8), 1081 (1995).
39. Kitabatake, M., Wasa, K. J. Appl. Phys. **58** (4), 1693 (1985).
40. Kittel, C. "Introduction to Solid State Physics", 4^a ed., NY (1972).
41. Knight, D. S., White, W. B. J. Mater. Res. **4** (2), 385 (1989).
42. Kosky, P. G., McAtee, D. S. Materials Letters **8** (9), 369 (1989).
43. Matsui, Y., Matsumoto, S., Setaka, N. J. Mater. Sci. **2**, 532 (1983);
44. Matsumoto, S., Hino, M., Kobayashi, M. Appl. Phys. Lett. **51**, 737 (1987).
45. Matsumoto, S., Matsui, Y. J. Mat. Science, **18**, 785 (1983).
46. Matsumoto, S., Sato, M., Tsutsumi, S., Setaka, N. J. Mat. Science, **17**, 3106 (1982).

47. Mavrodineanu, R., Boiteax, R. "Flame Spectroscopy" John Wiley & Sons, NY (1965).
48. Meilunas, C. A., Chang, C. A., Liu, S., Kappes, M. M. Appl. Phys. Lett. **59** (26), 3461 (1991).
49. Mirzakuchaki, M., Hajsaid, M., Golestanian, H., Roychoudhury, R., Charlson, E. J., Charlson, E. M., Stacy, T. Appl. Phys. Lett. **67** (24), 3577 (1995).
50. Murayama, M., Uchida, K. Combustion and Flame **91**, 239 (1992).
51. Nakazawa, H., Kanazawa, Y., Kamo, M., Ozumi, K.. Thin Solid Films **151**, 199 (1987).
52. Oakes, J., Pan, X. X., Haubner, R., Lux, B. Surface and Coatings Technol. **47**, 600 (1991).
53. Ohtake, N., Yoshikawa, M. J. Electrochem. Soc. **137** (2), 717 (1990).
54. Peterlevitz, A. C., Doi, I., Rodrigues, C. R., Baranauskas, V. Rev. Brasil. Apl. de Vácuo **12** (2), 8 (1993).
55. Peterlevitz, A. C., Doi, I., Rodrigues, C. R., Baranauskas, V., Trava-Airoldi, V. J. Rev. Brasil. Apl. de Vácuo **11** (2), 71 (1992).
56. Peterlevitz, A. C., Franco, M. K. D., Doi, I., Alcócer, J. C. A. , Chang, D. C., Rodrigues, C. R., Trava-Airoldi, V. J., Baranauskas, V. Rev. Brasil. Apl. de Vácuo **13** (1,2), 8 (1994).
57. Popovici, G., Khasawinah, S., Sung, T., Prelas, M. A., Spitsyn, B. V., Loyalka, S., Tompson, R., Chamberlaine, J., White, H. J. Mater. Res. **9** (11), 2839 (1994).
58. Saijo, K., Yagi, M., Shibuki, K., Takatsu, S. Surface and Coatings Technol. **47**, 646 (1991).
59. Schaller, E., Küttel, O. M., Aebi, P., Schlapbach, L. Appl. Phys. Lett. **67** (11), 1533 (1995).
60. Shin, H. S., Goodwin, D. G. Appl. Phys. Lett. **66** (21), 2909 (1995).

61. Snail, K. A., Craigie, C. J. Appl. Phys. Lett. **58** (17), 1875 (1991).
62. Spencer, E. G., Schmidt, P. H., Joy, D. C., Sansolone, F. J. Appl. Phys. Lett. **29** (2), 118 (1976).
63. Spitsyn, B. V., Bouilov, L. L., Derjaguin, B. V. J. of Crystal Growth **52**, 219 (1981).
64. Steyer, T. E., Faber, K. T., Drory, M. D. Appl. Phys. Lett. **66** (23), 3105 (1995).
65. Subbarao, E. C., Singhal, L.K., Chakravorty, D., Merrian, M.F., Raghavan, V. "Experiments in Material Science, (THM edition), 1972, New Delhi - India, McGraw-Hill, Inc.
66. Trava-Airoldi, V. J., Corat, E. J., Baranauskas, V. Anais do 11^o Congresso Brasileiro de Engenharia e ciências de Materiais - CBECIMAT, 603 (1994).
67. Trava-Airoldi, V. J., Corat, E. J., Leite, N. F., Nobrega, B. N., Baranauskas, V. Rev. Brasil. Apl. de Vácuo **11** (2), 71 (1992).
68. Trava-Airoldi, V. J., Nobrega, B. N., Baranauskas, V. Rev. Brasil. de Apl. de Vácuo **10** (2), 75 (1991).
69. Trippe, S. C., Mammana, V. P., Almeida, A. P., Salvadori, M. C. Anais do 11^o Congresso Brasileiro de Engenharia e ciências de Materiais - CBECIMAT, 611 (1994).
70. Tsai, H. C., B. Bogy, D. J. Vac. Sci. Technol. **A 5** (6), 3287 (1987).
71. Vlack, L. H. van. "Princípios de Ciências de Materiais" Ed. Edgard Blücher Ltda, SP (1992).
72. Wagal, S. S., Juengerman, E. M., Collins, C. B. Appl. Phys. Lett. **53** (3), 187 (1988).
73. Watanabe, N., Godoy, P. H., Haga, M. S., Nagai, Y. E., Suzuki, C. K. Anais do 40^o Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica - ABC, (1996).