



*Ministério da Ciência e Tecnologia*

*Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais*

## **1º RELATÓRIO DE ATIVIDADE**

**BOLSA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - PIBIC / CNPq**

**AGOSTO DE 1996 A JANEIRO DE 1997**

**PROJETO : “ESTUDOS DE CRESCIMENTO DE  
DIAMANTE - CVD USANDO A TÉCNICA ASSISTIDA POR  
MICROONDAS”**

**por**

**ELAINE CRISTINA GOULART**

**LABORATÓRIO ASSOCIADO DE SENSORES E  
MATERIAIS - LAS**

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS - INPE**

**ORIENTADOR : Dr. VLADIMIR JESUS TRAVA-AIROLDI**

## Resumo

Este relatório tem como objetivo descrever as atividades desenvolvidas durante a primeira fase da iniciação científica. O trabalho será apresentado em duas partes. Na primeira parte será apresentado alguns resultados, como um primeiro contato efetivo com a prática laboratorial. Nesta fase foi estudado o crescimento de filmes de diamante em brocas odontológicas, onde o contato com diferentes sistemas de crescimento e processamento de diamante deu ajuda inicial e, também, motivação para contribuir com novas idéias. O objetivo principal é melhorar a qualidade da solda feita entre a parte de diamante e a haste de aço inoxidável, para serem feitos testes de qualidade no próprio laboratório. Uma segunda parte, também foi iniciada visando desde já entender os mecanismos de crescimento do diamante-CVD com orientações de crescimento privilegiadas. O objetivo é determinar os parâmetros de crescimento do diamante, para que o filme de diamante tenha a qualidade e orientação de crescimento desejada, para que seja possível diversificar as aplicações.

## 1. Introdução

O crescimento de filmes de diamante, como já tem sido noticiado em vários trabalhos de revisão [1-2-3], é na atualidade uma das áreas de maior interesse científico e tecnológico. Na área científica, as maiores corridas de investigação, são pelas contribuições básicas visando alcançar um melhor entendimento dos possíveis mecanismos envolvidos com o processo CVD ("Chemical Vapor Deposition"), para o crescimento metaestável do diamante em diferentes tipos de substratos [4-5]. Na área de aplicações tecnológicas, sem dúvida, têm-se despendido maior esforço, com massivos investimentos em recursos humanos e financeiros, por parte dos países desenvolvidos, objetivando colocar este material, com suas singulares propriedades, ao alcance definitivo da indústria, nas mais variadas formas de aplicações.

Por outro lado, as dificuldades em esclarecer os mecanismos de obtenção de diamante CVD, não intimidaram o completo entendimento da engenharia do processo de crescimento, e atualmente é visto como um material de grande interesse econômico, devido à sua vasta aplicação, principalmente a curto prazo, resultante de suas propriedades únicas na natureza, que podem assim ser resumidas: é o material mais duro; seu coeficiente de atrito é muito baixo (equivalente ao do teflon); sua condutividade térmica é muito alta (cinco vezes superior a do cobre); é transparente a radiação na região espectral desde o UV até o IV; tem alto índice de refração; é material hospedeiro para vários tipos de dopagens; é resistente a radiações cósmicas, nuclear e ultravioleta; além de ser quimicamente inerte para temperaturas inferiores a 800°C na presença de oxigênio e inferiores a 1500°C na ausência deste.

Suas aplicações atingem muitas áreas tecnológicas. Na área espacial, como proteção de células solares aplicadas a satélites e superfícies sujeitas a bombardeamento de partículas cósmicas, dissipadores de calor, dispositivos eletrônicos mais resistentes, etc. Na área de óptica com a obtenção de componentes para lasers de alta potência, em proteção de janelas ópticas de detectores acoplados em mísseis, etc. A aplicação na indústria mecânica é ainda mais atraente, devido as possibilidades de uso como camadas protetoras em ferramentas de corte, como camada anti-atrito em motores automotivos e aeronáuticos, proteção de

superfícies para ambientes agressivos, etc. Na indústria odontológica e médica, como brocas para perfuração e desgaste, etc.

### **Estudo Básico do Processo de Crescimento de Diamante CVD**

O crescimento de diamante CVD ocorre através de um processo químico extraordinário pela conversão das espécies na fase gasosa em diamante que fica depositado em uma superfície de diferentes tipos de materiais. Muitos aspectos desse processo têm sido extensivamente estudado e, nos dias de hoje, embora com alguns aspectos razoavelmente compreendidos, exige ainda muito esforço de pesquisa, não somente para melhorar a compreensão sobre os mecanismos de crescimentos, mas também para visualizar outras importantes aplicações.

Como parte dos meus estudos, descreve-se a seguir alguns aspectos importantes das diferentes técnicas de crescimento. Nesta fase ficou bastante evidente que para diferentes tipos de aplicações, a escolha de uma ou outra técnica é de grande importância.

Genericamente, uma mistura normalmente de hidrogênio e um hidrocarboneto, como por exemplo o metano, acetileno, álcool, acetona, etc. é colocada no reator através de fluxímetros. Esta mistura é ativada por um meio que pode ser um filamento quente, um plasma térmico, uma descarga elétrica, etc. Diferentes tipos de meios ativos significa diferentes técnicas de crescimento. Esse meio ativo transforma moléculas desses gases em radicais de hidrogênio e radicais contendo carbono, que através de reações químicas de superfícies dão início ao crescimento do filme de diamante.

Entre os vários métodos para crescimento de diamante CVD, pode-se destacar alguns mais úteis, que são as técnicas assistidas por filamento quente, plasma de microondas, jato de plasma em arco e tocha de oxi-acetileno.

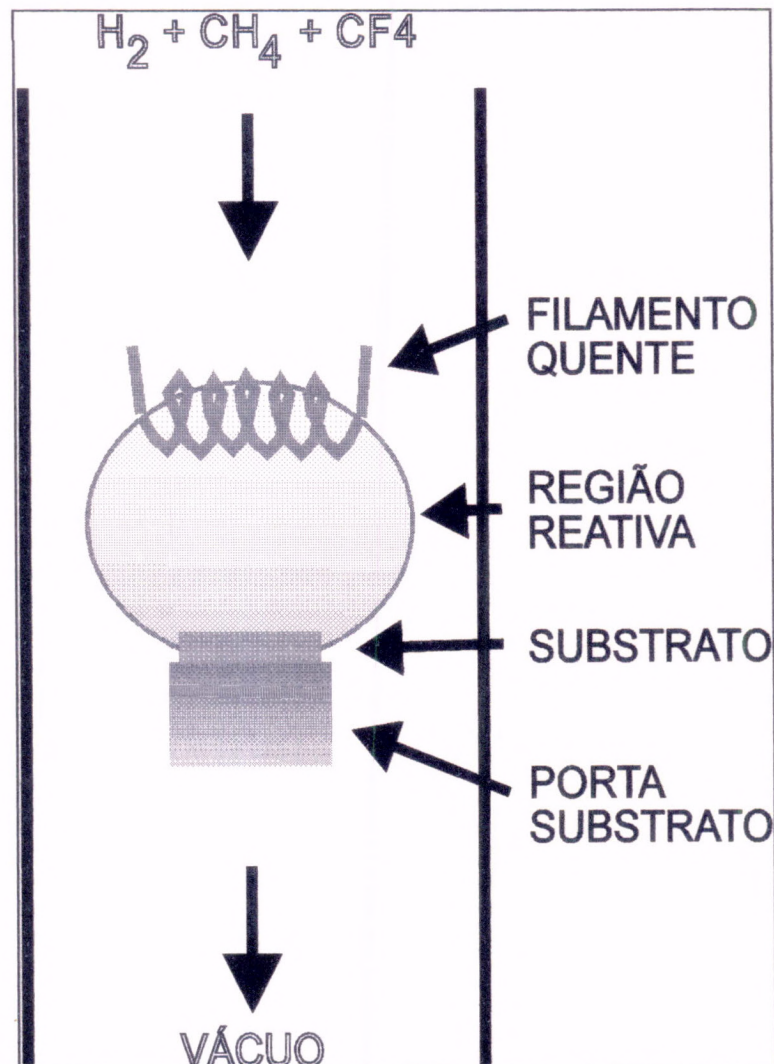
Neste trabalho a ênfase foi estudar as técnicas assistidas por filamento quente e microondas, por serem mais apropriadas para os propósitos deste trabalho.

### **Técnica Assistida por Filamento Quente**

O equipamento utilizado para o crescimento de filmes de diamante é um reator assistido por filamento quente. O reator fica na posição vertical, tem 60mm de diâmetro, 250mm de comprimento.

A técnica assistida por filamento quente ("hot-filament-assisted" CVD-HFCVD), compreende de um filamento de tungstênio de 300 $\mu$  de diâmetro em forma de espiras, colocado acima do substrato a uma temperatura entre 2000 e 2500°C. A temperatura do filamento é monitorada através de um pirômetro óptico. Dentro do reator que é uma pequena câmara de vidro pyrex em baixa pressão (10 a 50 Torr), colocada-se através de fluxímetros, uma mistura de gás metano diluído em hidrogênio. Esse meio ativo transforma moléculas desses gases em radicais de hidrogênio e radicais contendo carbono, que através de reações químicas de superfícies dão início ao crescimento do filme de diamante. Neste método, a taxa de crescimento depende da temperatura do filamento, da distância entre o filamento e o substrato e da quantidade do gás contendo carbono. A taxa de dissociação de hidrogênio aumenta com o aumento da temperatura do filamento e cuja concentração

influencia no crescimento do filme. A Fig.1 mostra o esquema experimental de um reator de filamento quente utilizado em nosso laboratório.

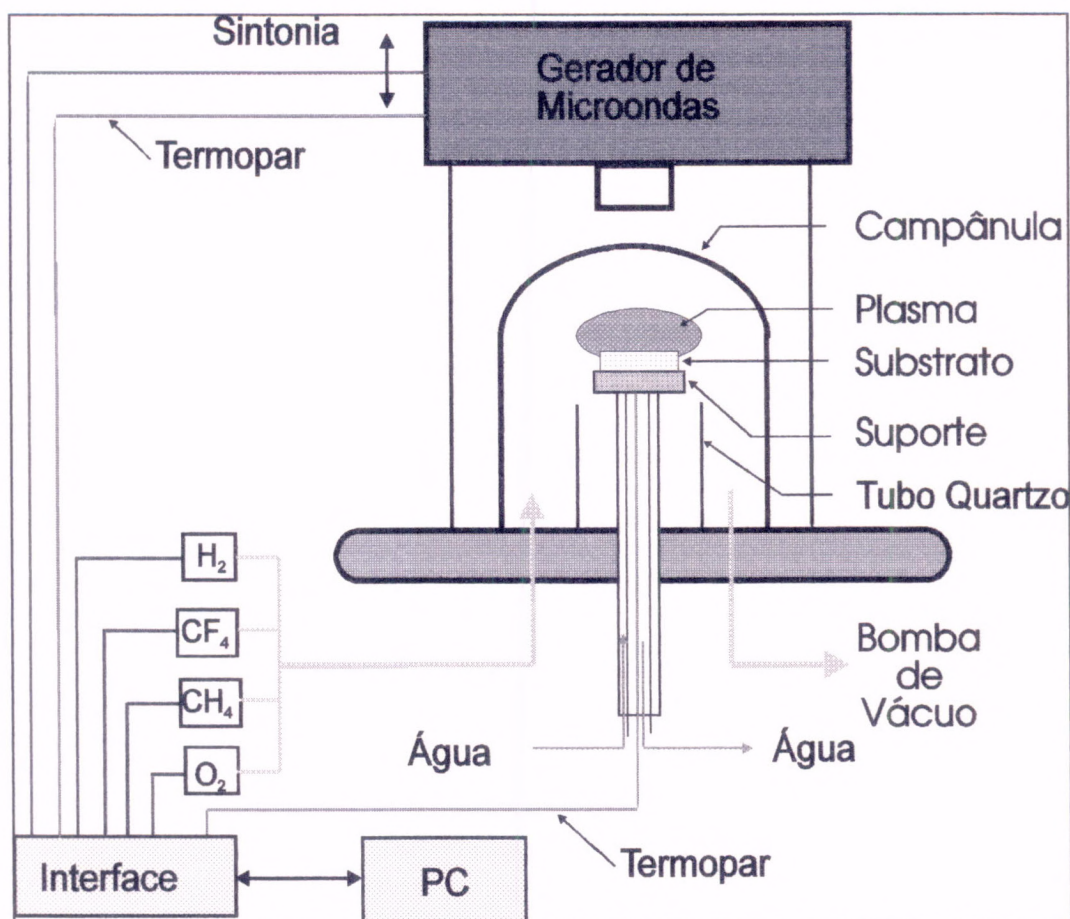


**Fig.1.** Esquema do reator assistido por filamento quente.

### **Técnica Assistida por Microondas**

No crescimento de diamante pela técnica assistida por microondas ('microwave-plasma-assisted' CVD-MWP-CVD), o plasma em microondas (2.45GHz) oferece muitas vantagens sobre os outros métodos de crescimento dos filmes. A deposição por microondas evita a contaminação do filme devido a erosão de eletrodos e filamentos. A descarga de microondas de 2.45GHz é um processo de alta frequência comparado com uma descarga RF em 13.5MHz, produzindo um plasma de alta densidade, com elétrons de alta energia. Isso resulta numa concentração maior de hidrogênio atômico e de radicais hidrocarbonetos. Uma vantagem adicional é que o plasma é confinado no centro de uma câmara de deposição em forma de uma bola e isso evita a deposição de carbono nas paredes da campânula de

quartzo. A Fig.2 mostra o esquema experimental de um reator de plasma assistido por microondas utilizado em nosso laboratório.



**Fig.2.** Esquema de um reator de plasma assistido por microondas.

## 2. Parte Experimental

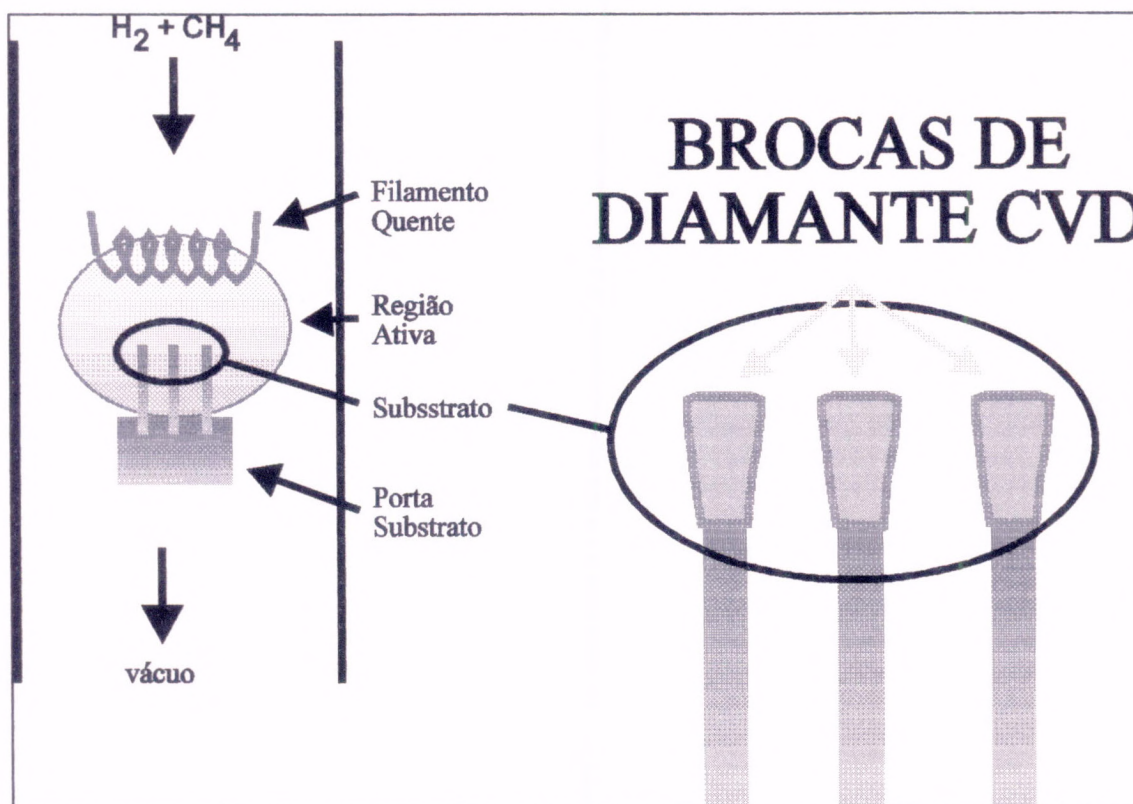
### Crescimento de Filmes de Diamante em Brocas Odontológicas

Como o processo de crescimento de filmes de diamante em brocas odontológicas já está desenvolvido, o objetivo principal desse trabalho é melhorar a qualidade da solda entre a parte de diamante crescida e a haste de aço inoxidável e também fazer testes de qualidade em nosso próprio laboratório. Descreve-se a seguir todo o processo de crescimento do filme de diamante realizado em laboratório, até chegar a etapa final que é a solda por brasagem.

O equipamento utilizado para o crescimento de filmes de diamante é um reator assistido por filamento quente. O filme de diamante é crescido sobre um substrato de molibdênio na forma de pequenos tarugos com cerca de 1,0 mm de diâmetro, que são preparados no laboratório, cortando-se o fio de molibdênio e lixando suas pontas para que fiquem com a superfície lisa e plana, pois o filme de diamante segue o perfil do substrato e se este estiver deformado, não serão obtidos tarugos de diamante com boa qualidade.

O filamento de tungstênio é colocado acima do substrato a uma distância de aproximadamente 3mm, e aquecido a temperatura de 2200°C. Dentro do reator que é uma pequena câmara de vidro pyrex em baixa pressão (50 Torr) é colocada uma mistura de aproximadamente 2% de metano diluído em hidrogênio, o fluxo da mistura é de 100sccm.

Uma vez obtido o filme de diamante, o molibdênio é dissolvido por ataque químico e a seguir a peça de diamante está pronta para ser soldada na haste de aço inoxidável. A Fig.3 mostra o esquema experimental do reator de filamento quente descrito acima, mostrando ao lado as brocas odontológicas de diamante CVD.



**Fig. 3.** Esquema do reator de filamento quente utilizado para o crescimento de filmes de diamante em brocas odontológicas.

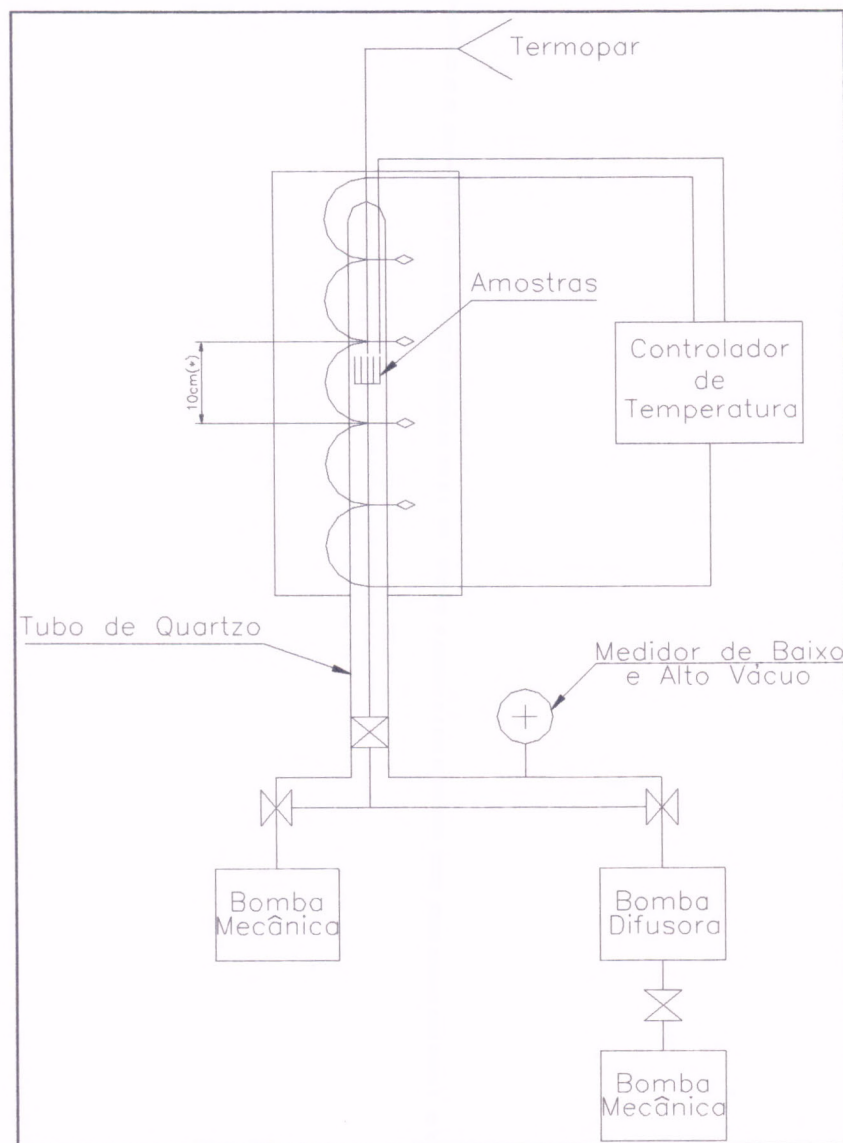
### O Processo de Solda

O material da solda é uma liga especial de titânio, cobre e prata, cujo ponto de fusão está em torno de 850°C. O equipamento utilizado é um forno tipo vertical a vácuo com controle de temperatura até cerca de 1100°C.

Todas as partes de diamante e as hastes de aço inoxidável, passam por um processo de desengraxe antes de serem soldadas. Elas são limpas com acetona em banho de ultrassom, e logo após, somente as hastes de aço inoxidável sofrem outro banho com ácido nítrico. O objetivo do desengraxe é retirar a sujeira, para não interferir na qualidade da solda. Então é montado o dispositivo de solda, com a haste de aço inoxidável juntamente

com o material da solda e a parte de diamante, que serão colocados em um tubo de quartzo e levados ao forno.

Após a montagem do tubo de quartzo no forno, inicia-se o vácuo ligando-se a bomba mecânica, em seguida a bomba difusora. O tempo para se fazer o vácuo é de aproximadamente 30 minutos, e o vácuo é controlado por medidores de baixo e alto vácuo, acoplados ao sistema. Em seguida através do controlador de temperatura, aumenta-se a temperatura do forno até atingir aproximadamente 860°C, aguarda-se 10 minutos para a temperatura do forno estabilizar e então desliga-se o aparelho e aguarda-se até a temperatura baixar à aproximadamente 25°C, para que as brocas possam ser retiradas do forno. Estando então, as brocas odontológicas prontas para serem testadas. A Fig.4 mostra o esquema experimental do forno vertical à vácuo.



**Fig.4.** Esquema do forno vertical à vácuo.

(\*) Região onde a temperatura permanece constante.

Nessa altura de aproximadamente 10cm, onde as amostras permanecem dentro do tubo de quartzo, durante o processo de solda, pode-se garantir uma temperatura constante.

### **Testes de Qualidade**

Após o processo de solda, as brocas odontológicas de diamante estão prontas para serem testadas, com relação a sua durabilidade.

O equipamento utilizado para o teste é um micromotor de alta rotação, e o material de teste são lâminas de vidro com 2.0mm de espessura. Alguns detalhes são importantes, na hora de se realizar os testes, então com a orientação de profissionais da área, procura-se fazer os mesmos movimentos, na mesma velocidade, para que as brocas não sofram esforços excessivos.

A importância dos testes e da aprovação da qualidade é de que em pouco tempo possamos industrializar o processo.

### **Resultados**

Com os diferentes caminhos de soldas e posteriores testes, verificou-se que os parâmetros que mais interferem na qualidade da solda são: a quantidade do material da solda, a temperatura e o tempo de resfriamento.

Conforme os testes de solda estavam sendo feitos, os pontos críticos foram sendo observados e corrigidos, algumas das alterações foram: - reusinou-se as hastes de aço inoxidável, com um rebaixo para o material da solda não escorrer pela haste, diminuiu-se a temperatura da solda que ficou em torno de 860°C, sendo que em outros testes já se tinha chegado a 900°C e a qualidade da solda não estava muito boa. Com relação ao tempo de resfriamento, fez-se resfriamento lento e resfriamento rápido com o auxílio de gás nitrogênio. Conclui-se então que para o aço inoxidável 304, que estava sendo utilizado para fabricação das hastes, o tempo de resfriamento não interferiu.

Observou-se então que a qualidade da solda, após as alterações, havia melhorado, porém a haste de aço inoxidável 304, estava se deformando, mesmo antes das brocas sofrerem desgaste total. Partiu-se então para um estudo do material da haste, verificando-se que o aço inoxidável 304, é um aço austenítico, que possui boa resistência mecânica, porém como esta resistência é obtida por encruamento a frio, operações que envolvam aquecimento (como soldagem, p.ex.) podem destruí-la. Então, começou-se a procura por um aço inoxidável que pudesse ser temperado, para aumentar sua resistência, e que não perdesse suas características durante o processo de solda. Chegou-se a conclusão que o aço inoxidável martensítico, seria mais apropriado para essa aplicação, pois é temperável, e seu alto teor de cromo faz com que esses aços encontrem, amplas aplicações à altas temperaturas.

Novos testes serão realizados, com as hastes de aço inoxidável, para verificar se o novo material da haste, apresentará melhores resultados que os anteriores.



### 3. Estudos dos Parâmetros de Crescimento do Diamante

Está é uma segunda parte do meu estudo, onde o objetivo é determinar os parâmetros de crescimento do diamante para que o filme tenha a qualidade e orientação desejada. Alguns levantamentos bibliográficos foram feitos e trabalharemos baseados neles.

O método proposto para medida dos parâmetros de crescimento do diamante, é a deposição química a partir de plasma de microondas (MPCVD) [6-7-8]. Para o crescimento do diamante orientado, usou-se como substrato uma bolacha polida de Si (100). A pressão foi de 5.3kPa, e a concentração de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> está entre 0.5-2.0%. O CO<sub>2</sub> foi introduzido no estágio final do crescimento para diminuir passos entre a face (100) para a face superior. A temperatura do substrato é medida por um pirômetro óptico e variada entre 550°C e 900°C, por ajuste na potência do microondas. Cristais de diamante cubo-octaedro são formados com crescimento heteroepitaxial sobre a superfície polida de Si, logo em seguida está sujeito ao crescimento homoepitaxial, e o parâmetro de crescimento {100} e {111} é obtido de relações geométricas entre o crescimento de faces do cristal.

Baseado nesses resultados, as condições de reação são otimizadas, e o filme de diamante plano altamente orientado pode ser obtido com espessura de até 30µm.

Está previsto para a próxima fase da iniciação científica, a prática laboratorial, relacionada ao estudo descrito acima, bem como um melhor entendimento das diferentes formações estruturais do diamante-CVD poli-cristalino.

### 4. Conclusões

Durante essa primeira fase da iniciação científica, a parte mais importante do meu trabalho de pesquisa, foi a forte interação com a prática laboratorial, incluindo o conhecimento teórico a respeito das diversas técnicas de crescimento de filmes de diamante, dos equipamentos utilizados e também o seu manuseio.

Com relação a parte referente ao crescimento de filmes de diamante em brocas odontológicas, já estão sendo preparadas as hastes com o material selecionado, o aço inoxidável martensítico e novos testes serão realizados, para verificar sua resistência à deformação após o processo de solda.

Está previsto também, para a próxima fase, estudos de morfologia do filme de diamante, utilizando a técnica assistida por microondas, buscando através dos estudos já realizados e de outros que serão feitos, entender os mecanismos de crescimento do diamante-CVD, com orientações de crescimento privilegiadas, visando aumentar as aplicações do filme de diamante.

### 5. Referências

1. V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat, V. Baranauskas. CVD DIAMOND : Emerging Technology for Tooling Applications, in Advanced Ceramics for Tools Applications. Vol. 3, Trans Tech, Switzewrland, 1996, no prelo.
2. J. C. Angus and C. C. Hayaman. : Science, 241, 913 (1988).
3. F. G. Celli and J. E. Butler. : Annual Review of Physical Chemistry, 42, 643, (1991).

4. R. W. Prior, R. L. Thomas, R. K. Kuo and L. D. Farro. : SPIE - Proceeding, vol 1146 - Diamond Optics II, 68 (1989).
5. D.G. Goodwin . : Appl. Phys. Lett. Vol. 59, 277 (1991).
6. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, and N. Setaka, J. Mater. Sci. 17, 3106 (1982).
7. K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, and K. Koshino, Appl. Phys. Lett. 52, 437 (1988).
8. X. Jiang, C-P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg, and H. J. Fusser, Appl. Phys. Lett. 62, 3438 (1993).