



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



ESTUDOS DO CONTROLE DA TAXA DE CRESCIMENTO DE DIAMANTE CVD DE GRAU MONO CRISTALINO EM REATOR DE MICRO-ONDAS DE ALTA POTÊNCIA

**RELATÓRIO DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)**

José Vieira da Silva Neto (Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo - IFSP), Bolsista PIBIC/CNPq
E-mail: jvneto.ifsp@gmail.com

Vladimir Jesus Trava-Airoid (LAS/CTE/INPE, Orientador)
E-mail: vladimir@las.inpe.br

COLABORADORES

Dr. Evaldo José Corat (LAS/CTE/INPE)

Julho de 2015

RESUMO

O projeto em Diamante - CVD e seus Materiais Relacionados, O DIMARE, do INPE tem estado sempre em evidência, dirigido para os interesses de aplicações espaciais foi, também absorvido, por dois projetos temáticos. Objetiva-se com esta proposta, inovar para uma das mais cobiçadas áreas de estudos em Diamante CVD, que é a de obter o diamante em estrutura mono cristalina via baixas pressões e baixas temperaturas, ou seja, via reações químicas na fase vapor. Neste trabalho, estudou-se uma maneira de controlar mecanicamente o deslocamento do porta substrato na mesma velocidade da taxa de crescimento do filme de diamante, que é um procedimento necessário para se obter grau mono cristalino, bem como a prática de crescimento de diamante CVD. Para isso o reator MWCVD foi desmontado e devidamente preparado, através da substituição e adição de componentes de seus subsistemas, seguido pela montagem. O projeto de movimentação do porta substrato foi construído e se baseia em um servomotor controlado por um CLP e um *drive*. Fará parte deste sistema um pirômetro ótico e um fuso de esfera para converter movimento rotativo em linear. Simultaneamente, foi realizado o crescimento de filme de diamante CVD em reator HFCVD usando WC-Co como substrato previamente tratado com solução de Murakami para aumentar a rugosidade e Água Régia para retirada do cobalto, um catalizador da formação de grafite. Ao substrato foi adicionado nano partículas de diamante (*seeding*) e então o filme foi crescido. Para a análise as amostras foram submetida a AFM, MEV, EDX e Espectroscopia Raman e o teste de indentação. A análise dos resultados obtidos confirmaram o crescimento do filme de diamante na superfície de WC-Co, sugerindo uma eficiência dos pré tratamentos químicos. No entanto o teste de indentação revelou a delaminação total do diamante, resultado da baixa aderência do filme. Pode-se concluir através deste etapa do estudo que os tratamentos químicos foram eficientes para o seus respectivos fins e que o projeto de movimentação do porta substrato encontra-se pronto para ser implementado ao reator MWCVD.

1 INTRODUÇÃO

Embora, historicamente, sabe-se que a forma alotrópica do carbono, que tem a ligação química covalente simples mais forte da natureza, que é a do diamante, tenha sido descoberta apenas no século XVIII. Apenas em 1954 [1] foi possível sintetizá-lo em laboratório a partir da grafite, submetendo-o a pressões acima de 60.000 atmosferas e a temperaturas acima de 2000 K. E foi justamente neste ano, que se publicou o primeiro indício de obtenção de diamante a partir da fase gasosa, isto é, via deposição química da fase vapor (ou CVD, sigla em inglês para *Chemical Vapor Deposition*), com pressão inferior a uma atmosfera e temperatura inferior a 1200 K [2]. Apenas na década de 70 [3] é que se deu o grande passo com a descoberta da ajuda do gás hidrogênio, e em seguida na década de 80 houve uma grande evolução alcançando as primeiras aplicações [4, 5].

Várias técnicas foram desenvolvidas, dependendo do processo de ativação, destacando-se: MWCVD [6, 7]; HFCVD [3, 4]; AJCVD [8]. Alguns trabalhos têm sido bastante esclarecedores no sentido de magnificar parâmetros, tais como melhores concentrações de CH₄ em H₂, melhor temperatura de ativação da mistura e melhor pressão ambiente de crescimento [2-4, 9], adição de oxigênio na mistura CH₄/H₂ dá maior coalescência entre os grãos, encontrando-se maior pureza nos filmes de diamante [10]. Uma contribuição importante da equipe do LAS/INPE foi obter melhora na qualidade e taxa de crescimento do filme com o uso de gás halogênio nas misturas convencionais [11-13]. Vários modelos teóricos e buscas experimentais evoluíram para tentar esclarecer os possíveis mecanismos envolvidos no crescimento desses filmes de diamante [14-16].

O interesse científico é muito grande, com novas técnicas de caracterização [17] e de diagnósticos *in situ* [18, 19], preparação de superfície [20], crescimento colunar [21, 22], bem como o tecnológico [23, 24] resultante de suas propriedades únicas assim resumidas: é o material mais duro; baixo coeficiente de atrito (equivalente ao do teflon); condutividade térmica muito alta (cinco vezes superior a do cobre); é transparente a radiação desde o UV até o IV; tem alto índice de refração (2,47); é material hospedeiro para vários tipos de dopagens; é resistente a radiações cósmica, nuclear e UV; além de ser quimicamente inerte. Suas aplicações atingem muitas áreas como a área espacial, área de microeletrônica, área de ótica, na indústria mecânica, na indústria odontológica e médica. Ainda, o diamante-CVD foi usado pela primeira vez, em brocas de perfuração

de poços de petróleo com desempenho superior às convencionais [25], com estrutura nano cristalina [26].

Neste projeto, dar início aos estudos de obtenção de diamante mono cristalino via deposição química na fase vapor é um grande desafio. Embora os estudos fundamentais com alguns resultados se iniciaram a cerca de 15 anos [27, 28] e, também tecnológicos tenham mostrado alguns caminhos, apenas recentemente é que houve um desencadeamento forte em busca deste material, mesmo assim de forma não muito ostensiva [24, 29]. As aplicações são muito amplas, abre concorrência direta com o diamante natural a nível de joias e abre novas frentes reais de aplicações, como em microeletrônica, sendo de grande interesse para aplicação em desenvolvimento de semicondutores de alta eficiência, e a possibilidade de obter *spins* eletrônicos orientados criados através da manipulação da radiação em micro-ondas durante o crescimento, além de sua aplicação em diversos campos da ótica[30, 31].

1.1 Métodos de obtenção de diamante sintético

O diamante sintético relatado primeiramente em 1954 [1], foi obtido através de um método no qual um diamante inicial (semente) é exposto a altas pressões e temperaturas, sob uma fonte de carbono utilizada juntamente com um metal catalisador da formação de diamante, formando assim um cristal maior, orientado conforme a semente que o gerou (figura 1).

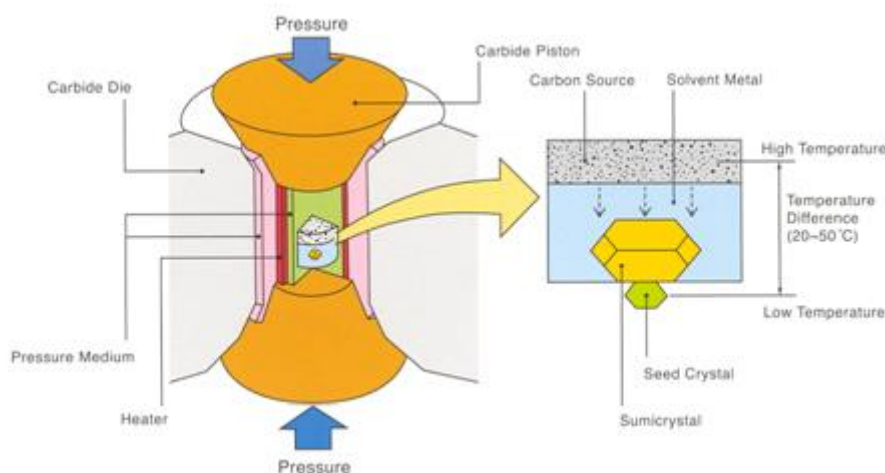


Figura 1: Exemplo de obtenção através do método HPHT.
Fonte http://www.wtcd.be/nl/Fundamental/fundamental_research.html

A deposição química na fase vapor (CVD) dos átomos de carbono, depende de uma reação química entre o gás, que contém radicais livres de hidrocarbonetos [32], e a superfície do substrato ou diamante já depositado. Todos os métodos requerem algum tipo de ativação do gás para a produção destes radicais. Geralmente, o gás que fornecerá o carbono para as reações e deposição é diluído em excesso de hidrogênio, aproximadamente entre 96% e 99% da mistura [33], sendo o substrato mantido entre 700 °C e 1000 °C que garante a formação de diamante através das ligações do tipo sp^3 , embora outras espécies de carbono possam ser observadas em alguns métodos.

O crescimento de diamante é influenciado por diversos fatores [34], tais como a ativação da mistura de gases, transporte dos gases ativos para o substrato, deposição simultânea em sp^2 e sp^3 e dissolução do carbono sp^2 depositado na fase gasosa. A figura 2 exibe os principais métodos de deposição já desenvolvidos.

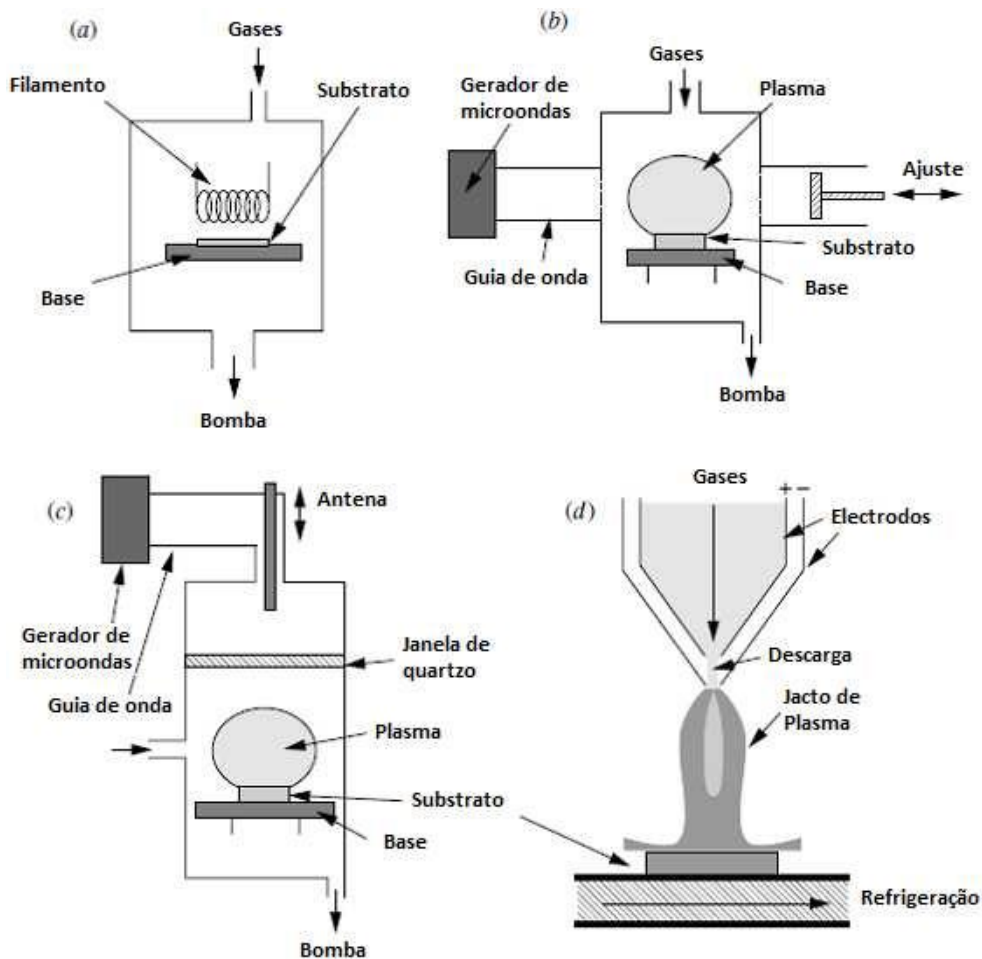


Figura 2: (a) Representa um reator de filamento quente (HFCVD); (b) Representa um reator de micro-ondas (MWCVD); (c) Representa um reator de micro-ondas com antena acoplada à câmara (MWCVD); Representa um reator do tipo jato de plasma (AJCVD).

1.2 Tamanhos de cristais

O diamante CVD pode ser obtido estruturado de diversas maneiras (figura 3) e que suprem diferentes requisitos de aplicações das mais variadas, de ferramentas de corte revestidas às janelas óticas. Este fato se deve à possibilidade de alterar-se o tamanho dos cristais de diamantes formadores dos filmes, que pode variar desde o ultrananocristalino (UNCD do inglês Ultra Nano Crystalline Diamond) passando por sua forma nanocristalina (NCD do inglês Nano Crystalline Diamond) e microcristalina (MCD do inglês Micro Crystalline Diamond) até a orientação de crescimento em que um cristal pode ser formado possuindo até alguns quilates (cerca de 0.2g por quilate) em sua apresentação mono cristalina (SCD, do inglês Single Crystalline Diamond) [28].

Em uma breve descrição, o tamanho do cristal de diamante que compõe um filme, influencia diretamente em sua rugosidade, condutividade térmica, transparência à radiações, entre outros fatores aos quais influencia com menor impacto. Por exemplo, tratando-se de aplicações industriais para o diamante, o interesse em ferramentas de corte é elevado quando se consideram os filmes orientados pelo crescimento de cristais UNCD, por sua baixa rugosidade, provêm um revestimento que reduz o desgaste da ferramenta e não altera sua rugosidade significativamente podendo assim revestir desde ferramentas de desbaste à ferramentas de acabamento, para diversas máquinas-operatrizes [28]. E na outra ponta da escala, temos os cristais formados pelo diamante mono cristalino, com aplicações das mais variadas mas apresentando seu maior diferencial quando comparado ao diamante natural lapidado, e a qualidade do filme para dopagens e aplicações óticas, possuindo ainda grande resistência a vários ambientes agressivos [30].

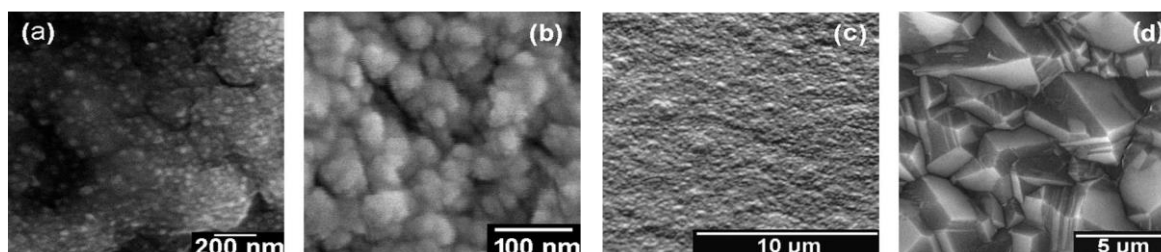


Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura de: (a) UNCD(HF), (b) UNCD(MW), (c) cauliflower NCD, e (d) MCD. Fonte: From Ultrananocrystalline Diamond to Single Crystal Diamond Growth in Hot Filament and Microwave Plasma-Enhanced CVD Reactors: a Unified Model for diamond growth.

1.3. Diamante mono cristalino

O diamante mono cristalino sintético pode ser obtido através da deposição química da fase vapor (CVD), ou mesmo através do método de alta pressão e alta temperatura (HPHT), neste último caso o controle de impurezas torna-se um problema, uma vez que são utilizados catalisadores metálicos para a formação dos cristais de diamante que por sua vez são classificados como cristais tipo IIb (cristais amarelados), cristais do tipo IIa (cristais incolores) são possíveis por esse método, ao preço de se perder a janela de condições ótimas para boas taxas de crescimento, tornando o escalonamento do processo intrinsecamente difícil. Tendo em vista uma técnica em que controlar substâncias envolvidas no processo antes e durante a formação de cristais é totalmente possível, a deposição química da fase vapor assistida por plasma micro-ondas (MWCVD) é muito promissora [31].

Um parâmetro crucial para o desenvolvimento de filmes de crescimento orientado e de maior espessura, até o grau mono cristalino, é a alta concentração de hidrogênio atômico próximo à superfície de deposição, sendo reportado maior eficiência e controle em relação à este parâmetro em reatores do tipo micro-ondas de alta potência [28].

Em diversos estudos a fim de obter o grau mono cristalino foi observado a necessidade que as camadas cresçam umas sobre as outras, o que requer o movimento do porta-substrato compensando esse crescimento [29].

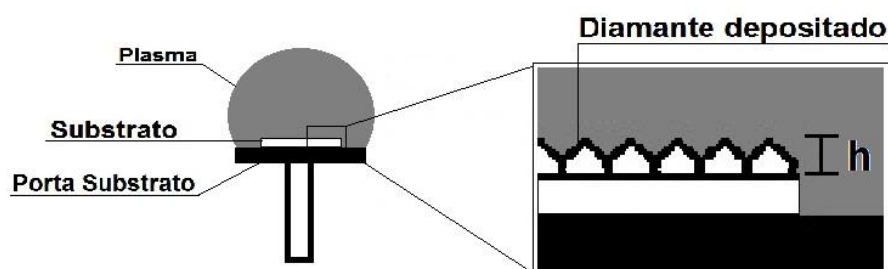


Figura 4: Esquema representando o crescimento do diamante sobre o substrato

Ao se deslocar o porta-substrato por um curso equivalente à altura “h” na figura 4, seu novo posicionamento deixará a amostra e o filme de diamante já crescido em sua

superfície, expostos à mesma região e condições de crescimento nos quais o filme inicial havia sido depositado.

Respeitando-se a taxa de crescimento, um parâmetro que varia em relação à temperatura da superfície do substrato, quantidade de hidrogênio atômico, pressão interna do sistema, relação de mistura gasosa, densidade de micro-ondas, essa compensação pode ser efetuada deslocando proporcionalmente o porta-substrato, em intervalos específicos de tempo referenciado à sua posição inicial.

2 OBJETIVO

Estudo e a definição de parâmetros para a obtenção de diamante de grau mono cristalino através do método CVD.

2.1. Objetivos específicos

- Desenvolver um sistema visando controlar mecanicamente o deslocamento do porta substrato na mesma velocidade da taxa de crescimento do filme de diamante. Este controle será obediente à variação de temperatura medida sobre o filme de diamante.

- Introdução à prática laboratorial em crescimento de diamante CVD via reator de micro-ondas em 2,45 GHz, bem como de filamento quente. Os principais parâmetros de crescimento de diamante CVD estarão sendo estudados, com as devidas caracterizações, via MEV, espectroscopia de espalhamento Raman, Difração de Raio-X.

3 METODOLOGIA

Neste trabalho é proposto o desenvolvimento de um sistema de baixíssima velocidade de movimentação do porta substrato, entre 1 a 50 micrometros por hora, que corresponde à taxa de crescimento do diamante. Este sistema, para se movimentar com a velocidade adequada, de acordo com os parâmetros de crescimento do sistema de descarga em micro-ondas, será alimentado a partir da saída de um medidor de temperatura, que controlará a posição do porta substrato. Este medidor de alta temperatura será um pirômetro óptico de alta resolução, com precisão melhor que 0,1 °C em 1000 °C, acoplado ao sistema e colocado em posição adequada para medir a variação de temperatura na superfície do diamante, que mudará de acordo com a taxa de crescimento. O sistema de descarga em plasma de micro-ondas em 2,45 GHz de alta potência, contém janelas óticas para que a medida de temperatura via pirometria ótica possa ser efetuada.

Uma cavidade ressonante, embora já calculada será otimizada e sua construção atualizada para se obter a descarga do plasma muito bem localizada espacialmente e de boa uniformidade. O porta substrato e substrato serão posicionados de forma a se moverem no volume do plasma na mesma velocidade da taxa de crescimento, que é justamente uma das principais dificuldades a serem vencidas para se obter diamante mono cristal.

3.1 Situação inicial do sistema MWCVD

Primeiramente foi realizado um levantamento técnico da atual condição do reator. O sistema encontrava-se desativado, assim houve a necessidade de desmontá-lo para adaptá-lo às novas condições de infraestrutura do laboratório e montá-lo novamente.

3.2 Montagem do sistema MWCVD

Inicialmente foi necessário realizar a limpeza de sua cavidade e do sistema de geração e guia de micro-ondas, para isso a câmara e o sistema de guia de ondas foram desmontados, a limpeza foi realizada utilizando papel de limpeza e acetona para remover a sujeira, gordura e umidade das superfícies, outros componentes menores

foram limpos em banho de ultra-som. A partir desse passo procedeu-se a montagem da câmara, e do sistema de guia de ondas. A realização da montagem da câmara em seus flanges por parafusos foi feita de forma cruzada para distribuir uniformemente a força de união entre os componentes e garantir total selagem ao contato com a atmosfera exterior.

Foi observada a necessidade de projetar seus sistemas de resfriamento, acionamento elétrico, vácuo e admissão de gases, uma vez que estes eram ausentes ou totalmente inoperáveis nas condições em que o reator se encontrava, levando em consideração todas as características de operação e segurança envolvidas em seu funcionamento, como diminuição de vibrações, desligamento do sistema no caso de falta de energia elétrica ou água para refrigeração, por exemplo.

Pela necessidade de todo o sistema ter um bom resfriamento, inclusive para o funcionamento da fonte de tensão e geração de micro-ondas em sua potência máxima, o primeiro subsistema a ser projetado e instalado foi o de resfriamento. As conexões foram realizadas com mangueiras de 1/2" para a fonte de tensão, gerador de micro-ondas e câmara do reator. Para a seção final do guia de onda e para o porta substrato foram utilizadas mangueiras de 1/4". A linha de resfriamento para a fonte de tensão e gerador de micro-ondas foi instalada seguindo as informações contidas no manual do fabricante.

Ao final dessa etapa foi realizada a montagem do sistema elétrico do reator. Foram utilizadas uma contatora de 25 A, e duas mini-contadoras de 9 A, botões para acionamento e lâmpadas indicativas para o painel frontal, e uma caixa de partida para a bomba de vácuo. Os componentes foram alocados em uma placa de alumínio e incorporados à estrutura de suporte do reator. O sistema de geração de micro-ondas é da marca SAIREM modelo GMP 60 K/SM, de 6kW de potência e 2,45GHz de frequência máximas. O sistema de vácuo consiste em uma bomba mecânica Edwards, Active Gauge Controller Edwards, um sensor de membrana capacitiva Barocel 600, válvulas do tipo agulha Hy Lok, possui duas vias de sucção à câmara do reator uma para alta velocidade e outra para o controle fino e ajuste do vácuo. A bomba foi apoiada sobre um suporte de madeira e isopor para diminuir a vibração do sistema. O sistema de gases com duas linhas, para metano e hidrogênio, conta também com fluxímetros da marca MKS, um controlador também MKS e uma válvula solenóide além de uma válvula agulha Hy Lok. Para este sistema, e também o de vácuo, todas as antigas conexões tiveram de ser substituídas por modelos de anilha dupla da marca Hy Lok, pelo fato de

além de antigas, serem um modelo de anilha única. Essa substituição de conexões garante um melhor selamento.

3.3 Construção do projeto do sistema de movimentação do reator

O sistema de movimentação do porta substrato é um dos objetivos fundamentais deste trabalho, o estudo da literatura culminou na concepção do sistema de movimentação e de posicionamento, baseado em sistemas pré existentes em equipamentos de alta precisão como por exemplo o microscópios de força atômica. O sistema eletromecânico será realimentado por um sensor de temperatura de alta resolução acoplado ao reator. Uma vez que o sistema de movimentação será altamente dependente e inter-relacionado à outros parâmetros, houve então a necessidade de atualizar toda instrumentação relacionada ao processo com a aquisição de novos equipamentos, os quais estão detalhados abaixo.

3.3.1 Pirometro Ótico

O sensor de temperatura utilizado será um pirômetro ótico de alta resolução da fabricante Dr. Mergenthaler GmbH & Co. KG, modelo LPC-03 que conta com um controlador específico de programação própria. Com este equipamento, é possível obter através da programação de *scripts*, um sinal de controle de qualquer padrão industrial (0 a 10 V, 0 a 5 V, 4 a 20 mA ou ainda de 0 a 20 mA), com a relação necessária à variável medida, neste caso a temperatura, para que um sistema de controle possa interpretá-la e executar a função necessária.

3.3.2 Controlador Lógico Programável

O Controlador Lógico Programável (CLP) é um dispositivo eletrônico, que vem sendo fortemente utilizado nas indústrias para substituir os antigos painéis de controle a relés, uma vez que podem ser reprogramados. O CLP basicamente recebe entradas de sinal elétrico, vindas de sensores, computadores, e outros controladores ou CLPs e as processam, a fim de estabelecer sinais de saída para diversos tipos de equipamentos.

Como central de processamento de dados e supervisão do processo foi utilizado um CLP da fabricante Panasonic, modelo FPX C30T, de 16 entradas e saídas digitais e

4 entradas e saídas analógicas. Para interação com o usuário, este CLP foi adquirido em conjunto a uma Interface Homem Máquina (IHM) *touchscreen* da fabricante Weintek modelo MT6070iH.

O controlador é programado através do software FPWIN Pro, fornecido juntamente à unidade, e a interface também possui software de programação, denominado EasyBuilder 8000.

3.3.3 Servomotor

Servomotores podem ser descritos como atuadores rotativos, com controle angular de posicionamento, através de sinais elétricos. O servomotor selecionado para esta aplicação foi da fabricante Panasonic, modelo MSMD082J1U, trifásico de 120 V com corrente de operação de até 4 A.

3.3.4 Drive de redução eletrônica

Para o funcionamento de um servomotor, este precisa ser acionado por pulsos com frequências determinadas, para isso é necessário um *drive*, este dispositivo é capaz de gerar sinais específicos de frequências de corrente, para que o motor possa posicionar-se ou rotacionar no sentido horário ou anti-horário.

A característica mais importante do drive de redução para esta aplicação é a possibilidade de realizar-se a chamada redução eletrônica do movimento de rotação do motor. Esta redução é definida como a capacidade de se subdividir uma rotação completa do motor em frações de rotação. Para isso o *drive* definido para este sistema é Panasonic, modelo A5L.

3.3.5 Fuso de esferas

Uma vez definido os principais componentes de controle e atuação, o movimento rotacional do servomotor deve ser convertido em linear para o deslocamento devido no porta-substrato. O componente responsável por tal condição é um fuso de esferas, diferentemente dos fusos convencionais, os fusos de esferas possuem trilhas nas quais esferas se movimentam para reduzir o atrito e a folga do movimento. O fuso utilizado é de 16mm de diâmetro e passo de 5mm com precisão C7.

3.4. Crescimento via HFCVD

Além da construção e implementação do sistema de movimentação do porta substrato, outro objetivo proposto neste trabalho foi a introdução à prática laboratorial. Dessa forma foram realizados crescimentos de filmes de diamante microcristalino em reator de filamento quente. Este reator consiste em uma câmara na qual gases são inseridos em um ambiente submetido a vácuo. Os gases por sua vez entram em contato com a região aquecida através dos filamentos, usualmente constituídos do metal tungstênio, o qual durante o processo tende a absorver carbono formando assim carbeto de tungstênio, o que fragiliza o filamento, aumenta sua resistência elétrica e conseqüentemente a temperatura. Por este motivo, os filamentos têm de ser substituídos a cada crescimento.

A deposição foi conduzida em substrato de Carbeto de Tungstênio com 9% de cobalto como elemento ligante (WC-Co) de 9mm de diâmetro e 3mm de espessura. Este substrato foi selecionado por ser um componente principal de varias ferramentas de corte disponíveis no mercado.

3.4.1. Tratamento do substrato

Os substratos WC-Co foram inicialmente polidos com pasta de diamante e limpas com álcool isopropílico em banho de ultra-som seguido do tratamento com solução Murakami ($K_3[Fe(CN)_6] + KOH + H_2O$) durante 10 minutos novamente em banho de ultra-som para atacar a fase WC do metal e aumentar a rugosidade. O segundo passo foi realizado usando uma solução de água régia ($HNO_3 + HCl$) durante 5 minutos para remoção do cobalto da superfície, uma vez que o elemento é relatado como catalisador da formação de grafite no processo de deposição. Após cada um dos passos os substratos foram enxaguados com água pura. Antes do crescimento foram realizadas Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Difração de Raios X por Dispersão em Energia (EDX) a fim de quantificar os níveis de cobalto presentes na superfície das amostras e Microscopia de Força Atômica (AFM) para determinar a rugosidade média.

3.4.2 Semeadura com nanopartículas de diamante

Afim de elevar a densidade de nucleação os substratos foram submetidos a banho em uma solução contendo pó de diamante de 4 nm com um polímero aniônico *Poly sodium styrenesulfonate* (PSS). A eficiência deste passo foi avaliada através de AFM e MEV.

3.4.3 Deposição do diamante

O diamante microcristalino foi depositado durante duas horas na superfície de WC-Co através dos parâmetros descritos na tabela 1. Após a deposição do filme o crescimento foi observado por AFM e MEV.

Tabela 1: Parâmetros de crescimento.

Parâmetro	
Hidrogênio (%)	98
Metano (%)	2
Temperatura (°C)	800
Pressão (Torr)	50

3.4.4 Indentação

O filme obtido foi então submetido a análise de indentação por dureza Rockwell para avaliar sua adesão. Foram realizados testes no substrato antes de todos os procedimentos e depois do crescimento do filme de diamante com 150 HRC.

4 RESULTADOS

A tecnologia de Deposição Química a Partir da Fase Vapor (CVD) possibilitou a produção do diamante sintético contribuindo de forma expressiva para os estudos e utilizações em larga escala devido a conservação das características naturais do diamante.

O presente estudo aborda duas metodologias diferentes amplamente utilizadas para a obtenção de filmes de diamantes, sendo o reator de micro-ondas (MWCVD), que possibilita a formação hidrogênio atômico mais eficiente, facilitando assim a formação da estrutura mono cristalina, e o reator de filamento quente (HFCVD).

Foi observado em um estudo anterior que a movimentação do porta substrato e substrato obediente a taxa de crescimento é um parâmetro de grande importância para obtenção do diamante mono cristal [29], e também uma dificuldade a ser solucionada. Para isso o projeto de movimentação do porta substrato foi determinado, utilizando um servomotor para movimentação rotativa controlados por um CLP e um *drive* de acionamento do servomotor. O movimento rotativo é convertido em movimento linear através do uso de um fuso de esferas, este movimento deve compreender a escala de 1 a 50 micrometros por hora. Uma vez que a temperatura da superfície do substrato é intimamente relacionada com a taxa de crescimento do diamante, um pirômetro ótico acoplado a câmara determina e envia ao CLP um sinal com esta informação. A figura 5 exemplifica o projeto de movimentação.

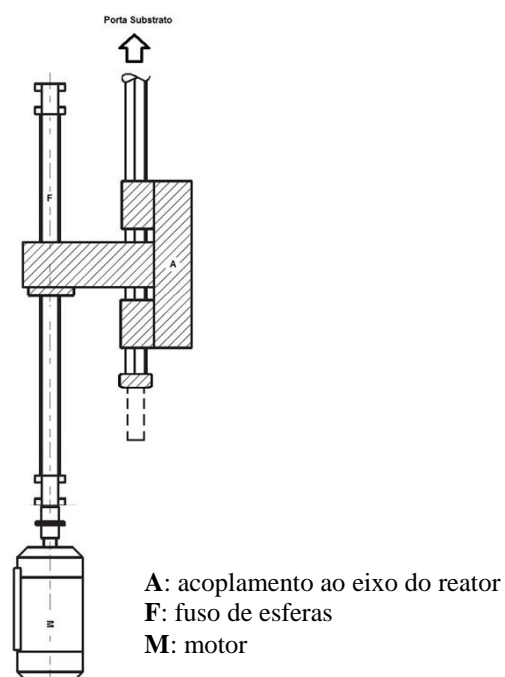


Figura 5: Esquema de movimentação do porta substrato.

Anteriormente a implementação do projeto de movimentação foi realizada uma análise de todo o reator, assim como de todos os periféricos e componentes necessários. A montagem do reator foi executada, os componentes limpos, substituídos ou adicionados quando necessário. A figura 6 mostra a condição anterior e atual do reator MWCVD.



Figura 6: Sistema MWCVD de alta potência. A figura (a) exibe as condições iniciais do equipamento, em (b) o equipamento após a montagem.

Sendo a obtenção de filme de diamante via CVD um dos objetivos propostos neste estudo, foi conduzido um crescimento em reator HFCVD usando WC-Co como substrato. Anteriormente ao processo de deposição foi realizado o tratamento químico com a solução de Murakami, e água régia. A solução de Murakami foi utilizada a fim de obter-se uma superfície com maior rugosidade. E em seguida o substrato foi exposto à solução de água régia para que houvesse a remoção de cobalto, um catalizador da formação de grafite. A rugosidade então foi avaliada através de AFM, obtendo uma rugosidade média (R_a) de $0,19\mu\text{m}$, medida sobre uma área de $100\mu\text{m}^2$ na superfície da amostra (figura 7).

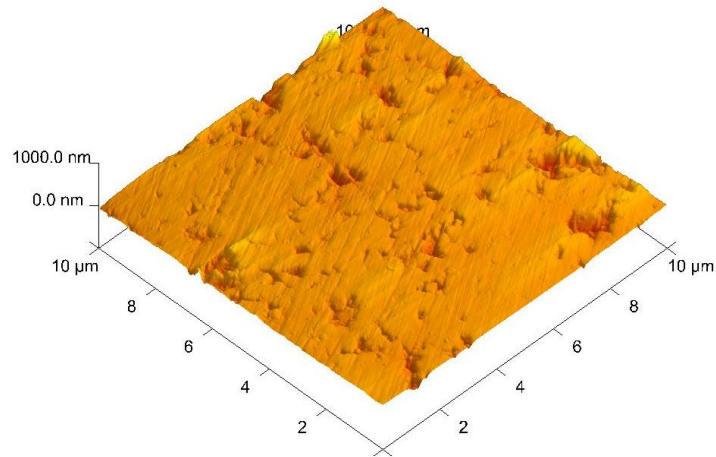


Figura 7: Microscopia de força atômica (AFM) da superfície tratada.

A rugosidade obtida após o tratamento químico foi satisfatória para o processo de deposição proposto o que também foi observado por MEV (figura 8). O processo de remoção de cobalto empregada demonstrou-se eficiente. A análise foi feita através de EDX e o resultado está sumarizado na tabela 2.

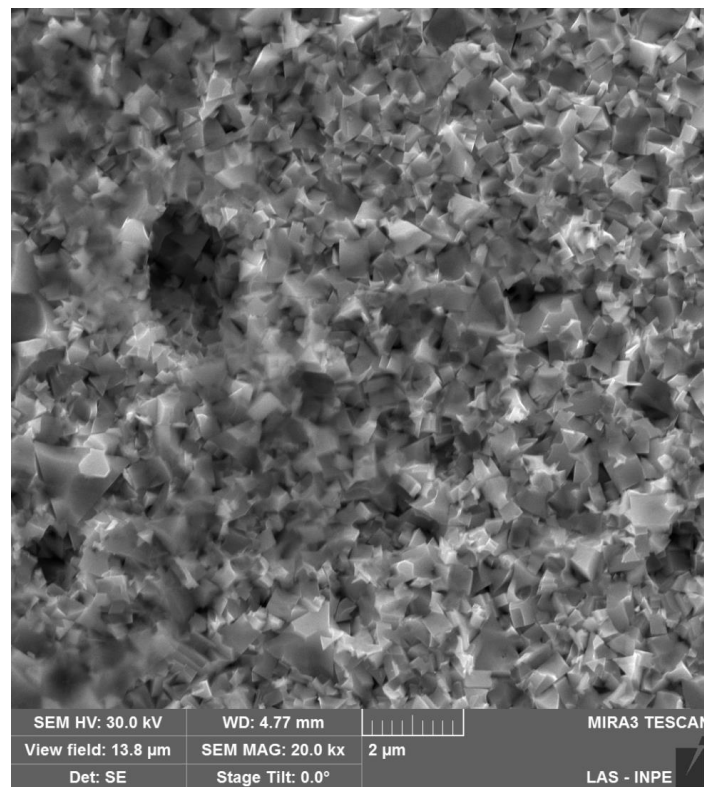


Figura 8: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície tratada.

Tabela 2: Porcentagem dos elementos antes e após o tratamento.

Composição	WC-Co substrato	
	Não tratado	Tratado
W [at.%]	22.09	36.57
C [at.%]	69.12	62.47
Co [at.%]	8.78	0.96

Uma vez observado a rugosidade e redução de cobalto superficial no substrato, foi realizado o *seeding*. Este processo se resume na dispersão de nano partículas de diamante sobre a superfície do substrato a fim de melhorar o tempo de nucleação em superfícies de materiais não-diamante. Análise foi realizada por AFM e é mostrada na figura 9. O processo resultou em uma boa aglomeração de partículas de diamante e é possível observar a densidade de nucleação, que é claramente maior quando se comparam as análises de AFM feitas sobre a superfície após o tratamento químico e então feitas sobre o substrato após o *seeding* de nanopartículas de diamante. Estes aglomerados são também observados através da MEV (figura 10).

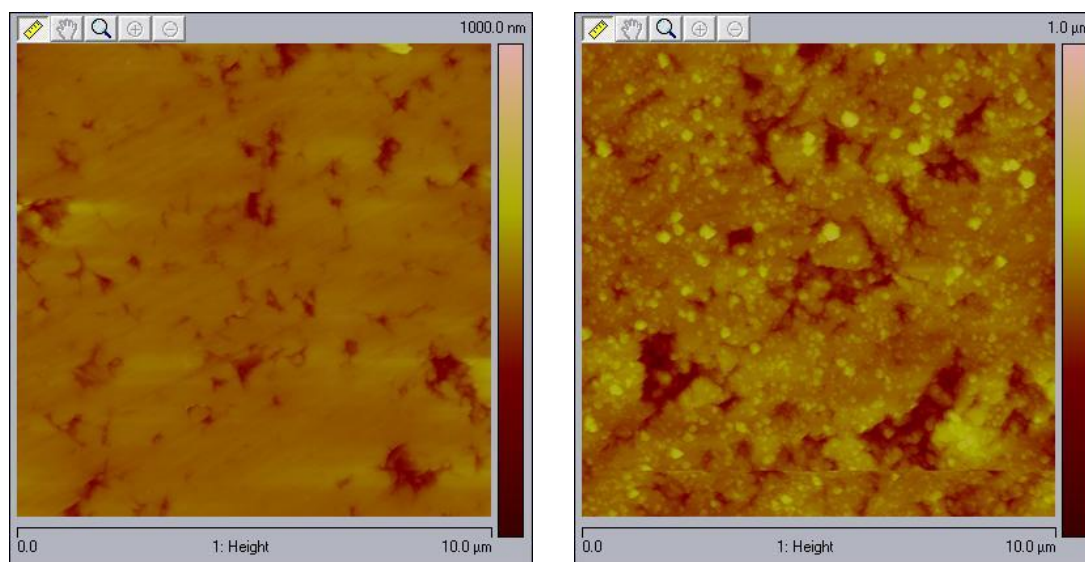


Figura 9: Comparação da superfície da amostra antes do seeding à esquerda e após seeding à direita

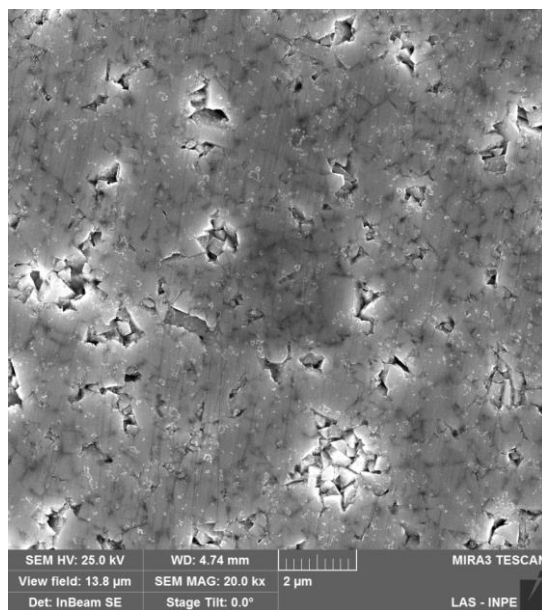


Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura da superfície após seeding.

Tendo o substrato apresentado aglomerados de nano partículas de diamante o filme foi então depositado na superfície. A análise foi realizada através de Espectroscopia Raman a fim de avaliar a presença de ligações químicas do diamante (sp^3). O resultado desta análise encontra-se na figura 11, onde se observa um filme de diamante de qualidade satisfatória, apresentando um pico de 1340.337 cm^{-1} próximo ao valor de 1332 cm^{-1} que é um pico característico típico do diamante.

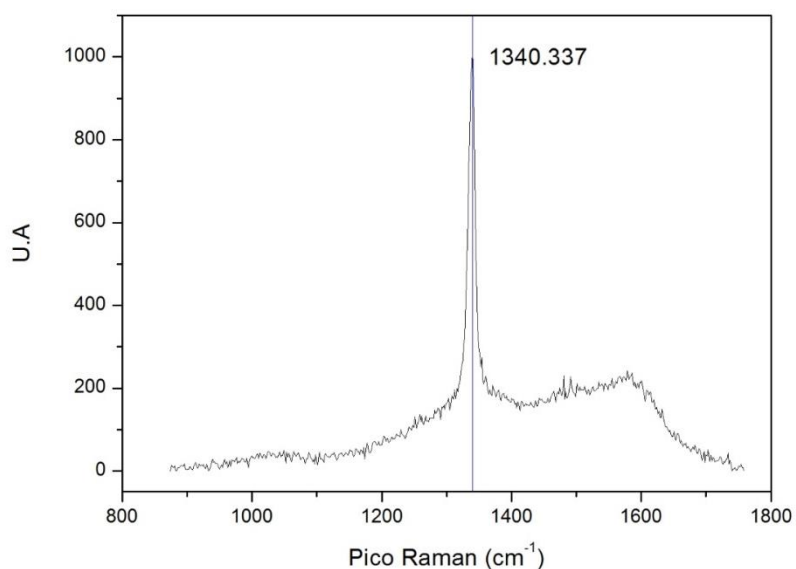


Figura 11: Espectroscopia Raman realizada após deposição de diamante.

A qualidade do filme também foi observada através de AFM e MEV da superfície e as imagens obtidas são mostradas na figura 12 e 13. Na comparação das imagens analisadas por AFM não foi possível observar diferença na rugosidade da superfície antes e após o crescimento do filme, o que pode ser explicado pela espessura do filme obtido, uma vez que um filme fino pode não apresentar maior rugosidade. Isso foi atestado pela análise das imagens obtidas por MEV, onde é possível observar claramente o filme de diamante crescido na superfície.

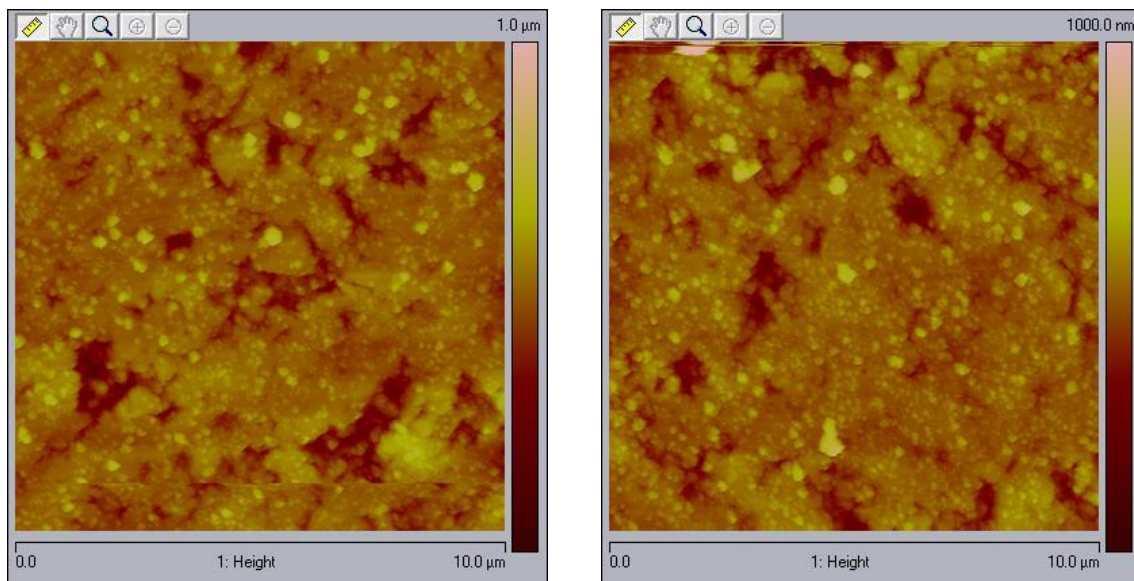


Figura 12: Comparação através de AFM da superfície do substrato com seeding à esquerda e com o filme depositado à direita.

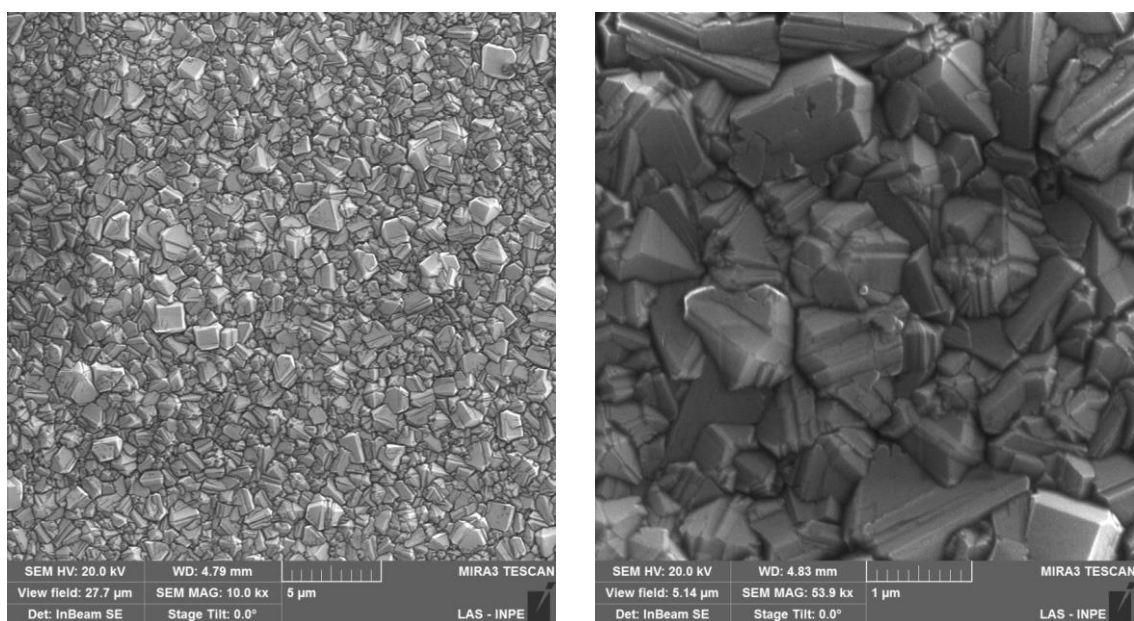


Figura 13: MEV do filme de diamante depositado, magnificação de 10.000x à esquerda e 20.000x à direita.

Confirmada então a presença do filme depositado na superfície de WC-Co, foi realizado a indentação para se avaliar a aderência do filme. A figura 14 exibe o resultado e nela foi comparado o substrato na presença ou ausência do filme de diamante. Esta análise demonstrou uma baixa adesão, onde pode-se observar a total delaminação do filme em relação ao substrato. O que pode ter ocorrido devido à uma série de fatores relacionados ao WC-Co. O principal deles é a presença de superfícies irregulares decorrentes do corte do material, que por sua vez, é extremamente duro. Uma outra possibilidade é que o tempo de exposição da amostra à altas temperaturas de crescimento possa ter causado a migração de cobalto à interface entre diamante e substrato, catalisando assim, pequenos aglomerados grafiticos antes do fechamento completo do filme sobre a superfície, resultando em uma baixa adesão.

Neste último caso uma possível solução seria alterar parâmetros de crescimento como a distância da amostra em relação aos filamentos, e substituição dos filamentos de 125 μm (atualmente usados) por filamento de 85 μm ou a adição de uma camada intermediária que iniba o contato do cobalto que possa vir a migrar para superfície com a região de crescimento do filme.

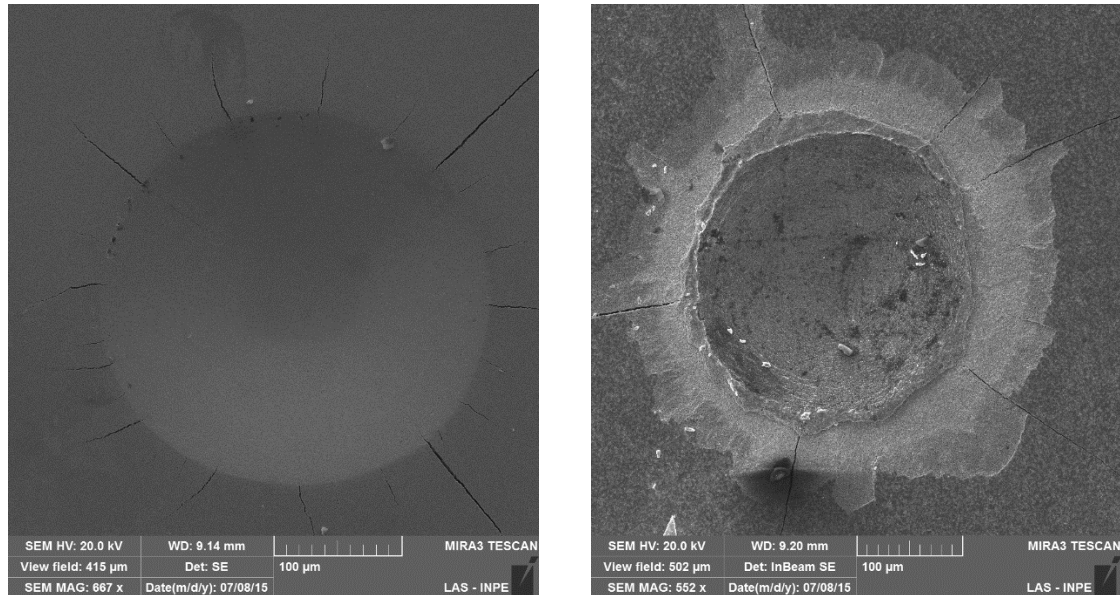


Figura 14: Indentação no substrato antes do processo (esq) Indentação no substrato já com filme de diamante (dir).

5 CONCLUSÃO

Baseado nos objetivos deste trabalho, esta etapa do estudo contribuiu de forma positiva na produção do diamante mono cristalino, uma vez que para a obtenção deste material é fundamental o controle de alguns parâmetros, sendo um dos mais importantes a movimentação do porta substrato e conseqüentemente o substrato. A construção do projeto de movimentação se deu baseado na combinação de instrumentos já aplicados em diversas campos da ciência e indústria. Dessa forma, quando implementado o projeto ao reator MWCVD a principal dificuldade de se obter um diamante mono cristalino em reator de micro-ondas poderá ser minuciosamente estudada e por fim padronizada por nosso grupo. Neste caso a manipulação deste material contribuirá expressivamente em diversas áreas científicas e tecnológicas.

De forma semelhante, os experimentos realizados com diamante CVD e WC-Co e aqui apresentados mostraram-se promissores. Baseado no fato de que o WC-Co é uma liga muito utilizada em ferramentas de corte nas indústrias e que a deposição de filmes de diamante CVD têm sido amplamente explorada para revestimento de metais duros, este trabalho propôs o estudo de um tratamento químico a base de solução de Murakami anteriormente a deposição do filme a fim de aumentar a rugosidade e assim viabilizar uma sementeira mais eficiente de nano diamante que por sua vez otimiza o processo de crescimento do filme. No entanto a presença de cobalto na liga pode catalisar a formação de grafite impedindo a formação de diamante. Como uma alternativa a isso, foi utilizada uma solução de Água Régia.

Tomando em conjunto os resultados até aqui obtidos, pode-se concluir que os protocolos dos pré tratamentos empregados demonstraram-se eficientes e o projeto de movimentação do porta substrato encontra-se pronto para ser implementado.

6 RENOVAÇÃO DO PROJETO: CRONOGRAMA

Atividades	Ago/Out 2015	Nov/Jan 2015-2016	Fev/Abr 2016	Mai/Jul 2016
Orçamento e obtenção dos componentes do sistema de movimentação	X			
Implementação mecânica dos componentes	X	X		
Implementação elétrica dos componentes		X		
Parametrização		X	X	
Caracterização do crescimento de diamante		X	X	
Microscopia de força atômica das amostras			X	
Microscopia eletrônica das amostras			X	
Espectroscopia Raman			X	
Espectroscopia por Difração de Raios X			X	
Confecção do relatório final				X

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bundy, E.P.H., H.T.; Wentorf Jr., R. J., *Man-Made Diamonds*. Nature, 1955. **176**(4471): p. 51-55.
2. Angus, J.C.H., C.C., *Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and "Diamondlike" Phases*. Science, 1988. **241**: p. 913-921.
3. Spitsyn, B.V.B., L.L.; Deryagin B.V., *Journal of Crystal Growth*, 1981. **52**.
4. Matsumoto, S.S., Y.; Tsutsumi, M.; Setaka, N., *Journal of Materials Science*, 1982. **17**.
5. Matsumoto, S.M., Y., *Journal of Materials Science*, 1983. **18**.
6. Liou, Y., et al., *Low-temperature diamond deposition by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters, 1989. **55**(7): p. 631-633.
7. Borges, C.F.M., M. Moisan, and A. Gicquel, *A novel technique for diamond film deposition using surface wave discharges*. Diamond and Related Materials, 1995. **4**(2): p. 149-154.
8. Yoshikawa, N.O. and Masanori, *Diamond Film Preparation by Arc Discharge Plasma Jet Chemical Vapor Deposition in the Methane Atmosphere*. Journal of Electrochemical Society, 1990(2).
9. Kobashi, K., et al., *Synthesis of diamonds by use of microwave plasma chemical-vapor deposition: Morphology and growth of diamond films*. Physical Review B, 1988. **38**(6): p. 4067-4084.
10. Patterson, D.E.C., C.J. ; Bai, B.J.; Komplin, N.J.; Fredi, L.; Hauge, R.H., *Diamond Growth Studies with Halogens, Chalcogens and Hydrocarbons*. Presentation at Diamond Films '91. Second European Conference on Diamond, Diamond-Like and Related Coatings, Nice, France, September 2-6, 1991, 1991.
11. Trava-Airoldi, V.J.R., C. R.; Fukui, Masahiko; Baranauskas, Vitor. *Characterization of diamond films deposited by hot-filament CVD using CF₄ as doping gas by Raman spectroscopy, FTIR spectroscopy, and atomic force microscopy*. 1992.
12. Ferreira, N.G., et al., *H actinometry with CF₄ addition in microwave plasma-assisted chemical vapor deposition of diamond*. Diamond and Related Materials, 1997. **6**(2-4): p. 472-475.
13. Ferreira, N.G., et al., *OES study of the plasma during CVD diamond growth using CCl₄/H₂/O₂ mixtures*. Diamond and Related Materials, 2000. **9**(3-6): p. 368-372.
14. Frenklach, M. and K.E. Spear, *Growth mechanism of vapor-deposited diamond*. Journal of Materials Research, 1988. **3**(01): p. 133-140.
15. Harris, S.J. and L.R. Martin, *Methyl versus acetylene as diamond growth species*. Journal of Materials Research, 1990. **5**(11): p. 2313-2319.
16. Goodwin, D.G., *Simulations of high-rate diamond synthesis: Methyl as growth species*. Applied Physics Letters, 1991. **59**(3): p. 277-279.
17. Baranauskas, V., et al., *Direct observation of chemical vapor deposited diamond films by atomic force microscopy*. Applied Physics Letters, 1992. **60**(13): p. 1567-1569.
18. Celii, F.G. and J.E. Butler, *Hydrogen atom detection in the filament-assisted diamond deposition environment*. Applied Physics Letters, 1989. **54**(11): p. 1031-1033.
19. Ferreira, N.G., et al., *Evidence of enhanced atomic hydrogen production with halogens in diamond MWPACVD*. Diamond and Related Materials, 1998. **7**(1): p. 81-87.
20. Corat, E.J.F., N.G.; Trava-Airoldi, V.J.; Leite, N.F.; Barros, R.C.M.; Iha, K., J., *Materials Science Letter*, 1997. **16**: p. 167.
21. Trava-Airoldi, V.J., et al., *Columnar CVD diamond growth structure on irregular surface substrates*. Diamond and Related Materials, 1995. **4**(11): p. 1255-1259.
22. Trava-Airoldi, V.J., et al., *Cylindrical CVD diamond as a high-performance small abrading device*. Surface and Coatings Technology, 1998. **108-109**(0): p. 437-441.

23. Trava-Airoldi, V.J.C., E.J.; Baranauskas, V., *Diamond Chemical Vapor Deposition: Emerging Technology for Tooling Applications, Invited Chapter Contribution for the Book on Advanced Ceramics for Cutting Tool Applications*, J. Low, Editor 1997, Trans Tech Publications.
24. Trava-Airoldi, V.J.C., E.J.; Ferreira, N.G.; Leite, N.F., *CVD-Diamond: An Overview of Research and Development at INPE*. Brazilian Journal of Physics, 1997. **27 A**.
25. Trava-Airoldi, V.J.C., E.J.; Melo, L.L.; Bonetti, L.F., *Broca de Perfuração de Rchas em Diamante-CVD*, 2008.
26. Claude A. Klein, G.F.C., *Young's modulus and Poisson's ratio of CVD diamond*. 1993. **2**(Issues 5–7): p. 918–923.
27. Mankelevich, Y.A. and P.W. May, *New insights into the mechanism of CVD diamond growth: Single crystal diamond in MW PECVD reactors*. Diamond and Related Materials, 2008. **17**(7-10): p. 1021-1028.
28. May, P.W. and Y.A. Mankelevich, *From Ultrananocrystalline Diamond to Single Crystal Diamond Growth in Hot Filament and Microwave Plasma-Enhanced CVD Reactors: a Unified Model for Growth Rates and Grain Sizes*. J. Phys. Chem. C 2008, 2008. **112**: p. 12432–12441.
29. Hemley, R.J.M., Ho-kwang; Yan, Chih-shiue, *Ultratough CVD single Crystal Diamond and three dimensional growth thereof*, 2011.
30. Tallaire, A., et al., *Growth of large size diamond single crystals by plasma assisted chemical vapour deposition: Recent achievements and remaining challenges*. Comptes Rendus Physique, 2013. **14**(2–3): p. 169-184.
31. A. Tallaire, J.A., A. Boussadi, O. Brinza, A. Gicquel, I.N. Kupriyanov, Y.N. Palyanov, d, G. Sakr, J. Barjon, *High quality thick CVD diamond films homoepitaxially grown on (111)-oriented substrates*. Diamond and Related Materials, 2014. **41**: p. 34–40.
32. Correa, W.L.A., *Contribuição para a síntese de diamante com dopagem de boro, nitrogênio ou enxofre*, in FEEC2004, UNICAMP.
33. L. Regel, L. and W. R. Wilcox, *Diamond film deposition by chemical vapor transport*. Acta Astronautica, 2001. **48**(2–3): p. 129-144.
34. Shikata, S., *The Road to Commercialization of Vapor-Phase-Grown Diamond*. MRS Bulletin, 1998. **23**(09): p. 61-64.