



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/04.24.19.31-TDI

**ESTUDO DO AMBIENTE DE CRESCIMENTO DE  
FILMES MONOCRISTALINOS DE DIAMANTE VIA  
MWPACVD**

Javier Sierra Gómez

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi, aprovada em 13 de maio de 2019.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3T772C8>>

INPE  
São José dos Campos  
2019

## **PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

CEP 12.227-010

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/7348

E-mail: pubtc@inpe.br

## **CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):**

### **Presidente:**

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

### **Membros:**

Dra. Carina Barros Mello - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Alisson Dal Lago - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dr. Evandro Albiach Branco - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação - (CPG)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

### **BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

### **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

### **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Cauê Silva Fróes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/04.24.19.31-TDI

**ESTUDO DO AMBIENTE DE CRESCIMENTO DE  
FILMES MONOCRISTALINOS DE DIAMANTE VIA  
MWPACVD**

Javier Sierra Gómez

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi, aprovada em 13 de maio de 2019.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/3T772C8>>

INPE  
São José dos Campos  
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Sierra Gómez, Javier.

Si17e      Estudo do ambiente de crescimento de filmes monocristalinos de diamante via MWPACVD / Javier Sierra Gómez. – São José dos Campos : INPE, 2019.

xxvi + 102 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2019/04.24.19.31-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2019.

Orientador : Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi.

1. Diamante CVD. 2. Diamante monocristalino. 3. SCD. 4. MWPACVD. 5. Plasma. I.Título.

CDU 666.233:539.23

---



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Javier Sierra Gomez**

Título: "ESTUDO DO AMBIENTE DE CRESCIMENTO DE FILMES MONOCRISTALINOS DE DIAMANTE VIA MWPACVD"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de **Mestre** em

**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores**

Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi

Presidente / Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Participação por Video - Conferência

Aprovado  Reprovado

Dr. Evaldo José Corat

Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Participação por Video - Conferência

Aprovado  Reprovado

Dr. João Paulo Barros Machado

Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Participação por Video - Conferência

Aprovado  Reprovado

Dra. Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori

Convidado(a) / USP / São Paulo - SP

Participação por Video - Conferência

Aprovado  Reprovado

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade



*“A persistência é o caminho do êxito”.*

*Charles Chaplin*



*A mi Familia y mis padrinos por su apoyo incondicional*



## AGRADECIMENTOS

Em primer lugar quiero agradecer a Dios por permitirme la oportunidad de hacer mi estudio de maestría en Brasil, fuera de mi país de natal y por todas las bendiciones recibidas.

Agradezco a mis padres Rosa Helena y Manuel por todo su apoyo incondicional, fuerza que me dan para seguir mis proyectos y por creer siempre en mí. Mis hermanas Lady Marcela e Aura Fernanda (china chica) por la alegría y compañerismo y toda la familia que de alguna forma me han estado ayudando.

Mis padrinos Rosalba e Virgilio por el apoyo y sus sabios consejos.

A prof. Jairo, prof Marco e Leito por indicarme esta oportunidad permitiéndome ver puntos de vista diferentes fuera de Colombia.

Mi amigo Carlitos, por su amistad, compañerismo y su familia por ese dulce amor de hogar.

Ao professor Vladimir Jesús Trava-Airoldi pelo apoio, sábios conselhos, as discussões e toda a orientação que recebi para o desenvolvimento deste trabalho. Da mesma forma, ao professor Evaldo José Corat por todas as dicas e algumas discussões da área e não podem faltar as brincadeiras típicas de Corat. Prof. João Paulo pelas dicas no FEG, DRX, AFM e suas admiráveis aulas e, demais professores que conheci, muito obrigado.

A meus grandes amigos Romário, Rebeca (colega do lar feliz), obrigado por suas ajudas e suas dicas, Camila “Camilinha de Colômbia” pelos momentos agradáveis que tivemos no laboratório, doces mineiros e por me indicar coisas boas do Brasil e especialmente o melhor de Minas Gerais. Palmira por aceitar ser minha amiga, por me dar a conhecer a gastronomia do Brasil, brejas e pelos bons e maus momentos. Edilaine por suas dicas em formatação e construção de esquemas, como também, me brindar seu doce lar, muito agradecido.

A Raissa Monteiro pela ajuda no microscópio de óptico, sua amizade, companheirismo e vida saudável.

A minha equipe de revisão do português de meus textos durante todo meu curso de mestrado, Bianca, Silvia, Raissa Samira, Rebeca, Laís, Ana Paula e Gislene, obrigado pelas dicas e sugestões.

Ao grupo DIMARE, pela infraestrutura que me proporcionou para a realização deste projeto de pesquisa a nível mestrado. A todos meus amigos e colegas do grupo que o compõem, especialmente, Amanda, Thalita, Elver e José por todos os conselhos e dicas. Romário e Djoilli colaboração indispensável que tive e a agradável estadia no laboratório,

na sala, restaurante, churrascos, etc. Ao Carlos pelas ajudas que precisei no laboratório. Dubrazkha, Julian por me indicar como sobreviver no Brasil e pelos churrascos.

Ao INPE pelo apoio na infraestrutura e por ter me dado a oportunidade de fazer o mestrado no Brasil. Também, a todos os profissionais que de alguma forma me brindaram ajuda para o desenvolvimento deste trabalho, o pessoal do SEMA e a oficina mecânica pela confecção das inúmeras peças e pela paciência tida comigo pelo árduo trabalho que lhes provoque.

À CAPES e FAPESP que deram o apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho de mestrado.

## RESUMO

A pesquisa para a produção de diamante CVD (*do inglês Chemical Vapor Deposition*) de grau monocristalino ganhou muita força na última década pelas diversas aplicações que esse nobre material possibilita, como por exemplo, na área tecnológica industrial de diferentes segmentos e mesmo na área de obtenção de gemas de alta qualidade. Estes resultados propiciou o aparecimento de diversas parcerias entre centros de pesquisas e empresas produtoras de diamante, com o propósito de melhorar as propriedades deste cristal e abrir as portas para o mercado de alto valor agregado. Existem diversos métodos de obtenção de diamante CVD epitaxial, entretanto para a produção de diamante homoepitaxial se utiliza a técnica de deposição química na fase de vapor assistida por plasma de micro-ondas MWPCVD (*do inglês Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*), de alta potência. No presente trabalho foi desenvolvido um estudo na busca de parâmetros para o crescimento do diamante monocristalino SCD (*do inglês Single Cristal Diamond*) utilizando justamente a técnica MWPCVD de alta potência (6 kW), sendo este inédito no Brasil. Para tal fim, foi realizado, em um primeiro momento, um estudo do princípio de funcionamento do reator e determinação das melhores condições de crescimento do filme de diamante CVD policristalino sobre substrato de silício e em alta potência, acima de 3 kW, para assim definir os melhores parâmetros para a obtenção do monocristal. Foram utilizadas diversas técnicas de caracterização para analisar a qualidade do filme obtido, como espectroscopia de espalhamento Raman, Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de Raio-X, microscopia de força atômica e microscopia ótica com luz polarizada. Os resultados prévios mostram que os parâmetros adotados para a produção de diamante policristalino permitiram obter filmes de boa qualidade e com ótimas taxas de crescimento. Tais resultados possibilitaram o avanço da pesquisa com o monocristal, sendo obtido um filme de diamante genuinamente monocristalino com estrutura única de fase <100> de aproximadamente 1,4 mm de espessura em 62 horas de deposição, evidenciando também, a excelente taxa de crescimento, entre 18-24  $\mu\text{m/h}$ , corroboradas pelas caracterizações acima citadas. Durante o desenvolvimento deste trabalho alguns defeitos foram observados, e novos estudos são sugeridos para a continuidade. Entretanto, devido à complexidade deste assunto, sua continuidade será

focada em uma proposta de doutorado, evidenciando as aplicações ópticas e em gemas e já com os devidos interessados neste produto de alto valor agregado.

Palavras-chave: Diamante CVD. Diamante Monocristalino. SCD. MWPACVD. Plasma.

# **STUDY OF THE GROWTH ENVIRONMENT OF MONOCRYSTALLINE DIAMOND FILMS BY MWPACVD**

## **ABSTRACT**

Research on monocrystalline grade CVD diamond (Chemical Vapor Deposition) or SCD (Single Crystal Diamond) using microwave plasma assisted chemical vapor deposition technique (MWPACVD), has been intensified in the last two decades by the various applications that this great material provides in the technological and industrial field. Its application is very broad ranging from heat sinks, semiconductor, optical windows, and even as gems for jewelry. These results led to the emergence of several partnerships between research centers and diamond-producing companies. One of the objectives of this connections is purpose of improving the properties of this crystal, open a market window and create a new product with high added value. There are several methods of obtaining epitaxial CVD diamond, however, the high power MWPACVD technique is used for the production of homoepitaxial diamond. MWPACVD due to the high growth rates and the better control of diamond imperfections and impurities comparing to others CVD deposition techniques. In the present work, a study was developed to search for parameters for the growth of monocrystalline diamond (SCD) using the high-power via MWPACVD technique (6 kW), which is unprecedented in Brazil. For this purpose, a study was made of the reactor operating principle and determination of the best growth parameters. Was deposited polycrystalline CVD diamond a film on silicon substrate and at high power input, above 3 kW. According to the previous was defined the best parameters to obtain single crystal diamond. Several techniques of characterization were used to analyze the obtained film quality, such as Raman Scattering Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, X-ray Diffractometry, Atomic Force Microscopy and Optical Microscopy with polarized light. The preliminary results show that the parameters adopted for the production of polycrystalline diamond have yielded good quality films and with high growth rates. These results allowed the monocrystalline research advanced, obtaining a genuinely mono crystalline diamond film

with a single structure [100] direction. Diamond was 1,4 mm thickness in 62 hours of deposition, evidencing also a great growth rate, of about 18-24  $\mu\text{m/h}$  evidenced by the above-mentioned characterizations. During the development of this work some defects in diamond structure were observed, and new studies are suggested for the work continuity. However, owing to the complexity of this subject, its continuity will be focused on a doctoral proposal, highlighting the optical and gemstone applications and already with the interested ones in this product of high added value.

Keywords: CVD Diamond. Single Crystal Diamond. MWPACVD. Plasma.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema do mecanismo de crescimento do diamante CVD. ....	12
Figura 4.1 - Micrografia da sementeira com nanopartículas de diamante 4 nm aproximadamente. ....	31
Figura 4.2 - Diagrama do sistema MWPACVD. ....	33
Figura 4.3 - Sistema MWPACVD atual. ....	33
Figura 5.1 - Sistema de deposição MWPACVD com algumas reformas. ....	39
Figura 5.2 - Esquema do porta-substrato em molibdênio. (a) Porta-substrato aberto e (b) porta-substrato fechado ou de cavidade. ....	42
Figura 5.3 - Crescimento preferencial de diamante CVD na borda do silício. ....	43
Figura 5.4 - Crescimento uniforme de diamante policristalino na borda da amostra. ....	43
Figura 5.5 - Formação de um ponto quente em porta-substrato aberto. ....	43
Figura 5.6 - Esquema do porta-substrato para uma área de deposição de 3,8 cm <sup>2</sup> de deposição para o sistema MWPACVD (porta-substrato A). Cotas em mm. ...	44
Figura 5.7 - Esquema do porta-substrato para uma área de deposição de 7,07 cm <sup>2</sup> para o sistema MWPACVD (Porta-substrato B). (a) região de deposição. (b) área de resfriamento. Cotas em mm. ....	45
Figura 5.8 - Áreas de deposição uniforme (a) 3,8 cm <sup>2</sup> e (b) 7,07 cm <sup>2</sup> . ....	47
Figura 6.1 - Espalhamento Raman para diamante-CVD MCD na faixa de potência 2,4 – 4,2 kW a 100 Torr em (a) e (b) visual da bola de plasma. ....	50
Figura 6.2 - Espalhamento Raman para diamante-CVD MCD na faixa de potência 2,4 – 4,2 kW a 150 Torr em (a) e (b) visual da bola de plasma. ....	52
Figura 6.3 - Espalhamento Raman para o diamante CVD MCD na faixa de potência de 2,4 – 4,2 kW a 200 Torr. ....	53
Figura 6.4 - Difratoograma de Raio-X para MCD, na faixa de 2,4 kW-4,2 kW para (a) 100 Torr, (b) 150 Torr e (c) 200 Torr. ....	55
Figura 6.5 - Micrografia por SEM-FEG do MCD a 100 Torr em (a) 2,4 kW, (b) 3,0 kW, (c) 3,6 kW e (d) 4,2 kW de potência. ....	57
Figura 6.6 - Micrografia por SEM-FEG do MCD a 150 Torr de pressão em (a) 2,4 kW, (b) 3,0 kW, (c) 3,6 kW e (d) 4,2 kW de potência. ....	58
Figura 6.7 - Micrografia por SEM-FEG do MCD a 200 Torr de pressão em (a) 2,4 kW, (b) 3,0 kW, (c) 3,6 kW e (d) 4,2 kW de potência. ....	59
Figura 6.8 - Parâmetros de crescimento do MCD. (a) Temperatura vs Pressão, (b) Temperatura vs potência, (c) densidade de plasma vs pressão e (d) Taxa de crescimento vs potência. ....	62
Figura 6.9 - Espectroscopia de espalhamento Raman para MCD depositado no porta-substrato de 7,07 cm <sup>2</sup> . ....	64
Figura 6.10 - Difratoograma de Raio-X para MCD (a) amostra da borda do porta-substrato (b) amostra da região central. ....	64

Figura 6.11 - Micrografia por SEM-FEG do MCD a 170 Torr e 3,6 kW de potência para uma área de deposição de 7,07 cm <sup>2</sup> . (A) região 1 da borda, (B), Região 2 (C) Região 3 e (D) Região central .....	65
Figura 6.12 - Distribuição do plasma em (a). Posição das amostras em (b). .....	66
Figura 6.13 - Deposição de CVD sobre substrato de diamante natural a 4,37 kW, 176,1 Torr e 870 °C. ....	67
Figura 6.14 - Superfície de deposição antes do crescimento do monocristal de diamante natural (a) microscopia óptica e (b) microscopia eletrônica de varredura. ....	68
Figura 6.15 - Micrografia por microscopia eletrônica de varredura CVD depositado sobre diamante natural, tempo de crescimento 7,75 h. (a) 112x. (b) 5 kx. ....	69
Figura 6.16 - Difração de Raios – X. (a) Diamante Natural antes do crescimento. (b) Diamante CVD depositado sobre diamante natural por 7,75 h. ....	69
Figura 6.17 - Espectroscopia de espalhamento Raman para CVD. (a) Antes do crescimento. (b) Depois do crescimento. ....	70
Figura 6.18 - Crescimento de SCD sobre substrato CVD (3x3x0,3 mm) .....	71
Figura 6.19 - Imagens por microscopia óptica com luz polarizada antes do crescimento do SCD CVD (3x3x0,3 mm). (a) 25 X. (b) 500 X. ....	72
Figura 6.20 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura para SCD após do crescido por 24h. (a) superfície de crescimento. (b). Lateral de crescimento. ....	73
Figura 6.21 - Imagens por microscopia ótica com luz polarizada do SCD. (a) imagem a 25 x para 46 h de crescimento. (b) imagem a 500x para 46 h. (c) topografia do SCD após 62 h de crescimento. ....	74
Figura 6.22 - Imagem por AFM para SCD CVD (3x3x0,3 mm <sup>3</sup> ) antes do crescimento. ....	75
Figura 6.23 - Micrografia por AFM para SCD CVD (3x3x0,3 mm) após 24 h de crescimento. ....	76
Figura 6.24 - Imagem por AFM para SCD após 46 horas de crescimento. ....	77
Figura 6.25 - Espectroscopia de espalhamento Raman para cada etapa de crescimento do SCD. ....	78
Figura 6.26 - Variação ao longo do tempo de deposição do SCD da FWHM e o deslocamento Raman. ....	79
Figura 6.27 - Difração de raios -X para SCD. (a) antes do crescimento. (b) 24 h. (c) 46 h. (d) 62h. ....	80
Figura 6.28 - Difração de HRXRD o diamante monocristalino (a) substrato e (b) filme. ....	81
Figura 6.29 - FTIR para um substrato de diamante CVD sem crescimento e após 62 h de deposição do SCD. ....	82
Figura 6.30 - Taxa decrescimento para MCD e SCD vs a pressão. ....	83
Figura 6.31 - Distribuição do plasma para o crescimento do SCD antes e depois de cada etapa de deposição. Em (a) 0 h, (b) 12 h, (c) 24 h, (d) 36 h, (e) 46 h e (f) 62 h. ....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades relacionadas do diamante a 300 K.....	8
Tabela 2.2 - Algumas Propriedades e aplicações do SCD. ....	9
Tabela 2.3 - Alguns parâmetros técnicos para o crescimento do SCD.....	16
Tabela 2.4 - Direções preferenciais de clivagem e polimento do diamante.....	19
Tabela 2.5 - Comparação do tempo, métodos de medida e rugosidade para diferentes métodos de polimento. ....	22
Tabela 2.6 - Alguns parâmetros utilizados por outros grupos no tratamento do SCD com plasma.....	23
Tabela 4.1. Parâmetros de deposição de diamante CVD policristalino com variação de potência incidente e pressão. ....	34
Tabela 4.2. Parâmetros da análise por HRXRD para o SCD. ....	36
Tabela 6.1 - Mapeamento da temperatura e taxas de crescimento para o porta-substrato. ....	66
Tabela 6.2 - Parâmetros de crescimento do SCD em semente de diamante CVD de (3x3x0,3 mm). ....	84



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de força atômica do inglês ( <i>do inglês Atomic Force Microscopy</i> ).
ct	Carat – quilates.
CMP	Polimento mecânico-químico ( <i>do inglês Chemical Mechanical Polishing</i> )
CVD	Deposição Química na fase de Vapor do inglês “ <i>Chemical Vapor Deposition</i> ”.
DFP	Polimento de fricção dinâmica, ( <i>do inglês Dynamic Friction Polishing</i> )
DIMARE	Diamante e Materiais relacionados
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier ( <i>do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
GIA	Instituto Geomológico de América ( <i>do inglês Gemological Institute of America</i> ).
HFCVD	Deposição CVD por filamento quente ( <i>do inglês Hot Filament Chemical Vapour Deposition</i> ).
HPHT	Diamante de alta pressão alta temperatura ( <i>do inglês High Pressure High Temperature</i> ).
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MCD	Diamante microcristalino ( <i>do inglês do Microcrystalline Diamond</i> ).
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
MO	Microscopia óptica
MWPACVD	Deposição química na fase de vapor assistida por plasma de micro-ondas, do inglês ( <i>do inglês Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition</i> ).
PDDA	Poly(diallyldimethylammonium chloride)
PSS	Poly sodium Styrene Sulfonate
rpm	Revoluções por minuto
SCD	Diamante monocristalino ( <i>do inglês Single Crystal Diamond</i> )
SCCM	Standard Cubic Centimeters Per Minute
SEM-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com fonte de elétrons por emissão de campo ( <i>do inglês Scanning Electron Microscopy Field Emission Gun</i> ).



## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Nome</b>
5N	99,9992 % N <sub>2</sub>
4N	99,992 % N <sub>2</sub>
Al	Alumínio
Ar	Argônio
B	Boro
Be	Berílio
CH <sub>4</sub>	Metano
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
H <sub>2</sub>	Hidrogênio molecular
H	Hidrogênio atômico
Li	Lítio
Mo	Molibdênio
N <sub>2</sub>	Nitrogênio molecular
N	Nitrogênio atômico
Nb	Nióbio
Ra	Rugosidade Média Aritmética
Rq	Rugosidade Média Quadrada
Si	Silício
SiC	Carbeto de silício
Z	Coordenada do eixo Z



## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivos .....	2
1.2 Desenvolvimento da dissertação .....	3
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>5</b>
2.1 Diamante e suas características .....	5
2.2 Técnicas de deposição .....	5
2.2.1 Crescimento por HPHT .....	6
2.2.2 Deposição química a partir da fase vapor (CVD) .....	6
2.3 Propriedades e aplicações do diamante monocristalino .....	7
2.4 Diamante monocristalino SCD.....	10
2.5 Processos de nucleação e mecanismos de crescimento do SCD .....	10
2.6 Gases usados no crescimento SCD .....	13
2.7 Impurezas e defeitos do SCD .....	13
2.8 Sínteses do SCD por deposição química na fase de vapor assistida por plasma de micro-ondas.....	14
2.9 Preparação mecânica das sementes de diamante.....	17
2.9.1 Métodos e técnicas para o corte do SCD.....	17
2.9.1.1 Corte por disco do diamante monocristalino .....	17
2.9.1.2 Corte a laser do diamante monocristalino.....	18
2.9.2 Métodos e técnicas para polimento do diamante SCD.....	18
2.9.2.1 Polimento mecânico .....	18
2.9.2.2 Polimento Químico-mecânico .....	20
2.9.2.3 Polimento termoquímico.....	20
2.9.2.4 Polimento de fricção dinâmica.....	21
2.9.2.5 Polimento de feixe de alta energia .....	21
2.9.3 Tratamento por plasma da superfície de nucleação do SCD.....	22
<b>3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....</b>	<b>25</b>
3.1 Microscopia de força Atômica (AFM / STM).....	25

3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de Elétrons por emissão de campo (FEG).....	25
3.3	Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR.....	25
3.4	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	26
3.5	Difratometria de Raios – X (XRD). ....	26
3.6	Microscopia ótica.....	27
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>29</b>
4.1	Preparação do substrato de silício.....	29
4.1.1	Limpeza química.....	29
4.1.2	Processo sementeira dos substratos.....	30
4.2	Preparação do substrato de diamante CVD monocristalino.....	31
4.2.1	Limpeza química.....	31
4.2.2	Tratamento por plasma de hidrogênio.....	32
4.3	Características do reator de deposição.....	32
4.4	Procedimento de deposição.....	33
4.4.1	Deposição de diamante CVD policristalino.....	34
4.4.2	Deposição de diamante CVD monocristalino.....	35
4.5	Caracterização dos filmes.....	35
4.5.1	Morfologia da superfície.....	35
4.5.2	Caracterização cristalina e estrutural.....	36
<b>5</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA.....</b>	<b>39</b>
5.1	Obtenção do plasma.....	40
5.2	Relação entre as potências incidente e refletida.....	41
5.3	Tipos de porta-substratos.....	42
5.4	Parâmetros de funcionamento do sistema via MWPCVD.....	46
5.4.1	Área de deposição.....	46
5.4.2	Temperatura do porta-substrato.....	47
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>49</b>
6.1	Caracterização do diamante CVD policristalino do porta-substrato A.....	49
6.1.1	Caracterização estrutural e cristalina.....	49
6.1.2	Morfologia da superfície.....	56
6.1.3	Avaliação dos parâmetros de crescimento.....	60

6.2	Caracterização de diamante policristalino do porta-substrato B .....	62
6.2.1	Caracterização estrutural, cristalina e morfológica .....	63
6.3	Caracterização de diamante monocristalino natural .....	66
6.4	Deposição do SCD .....	71
6.5	Caracterização de diamante CVD monocristalino .....	72
6.5.1	Morfologia da superfície .....	72
6.5.2	Caracterização estrutural e cristalina .....	77
6.5.3	Taxa de deposição e avaliação dos parâmetros de deposição .....	83
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>87</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>89</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>91</b>
	<b>APÊNDICE A – TIPOS DE PORTA-SUBSTRATOS .....</b>	<b>100</b>
	<b>ANEXO A - PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....</b>	<b>102</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O diamante é uma forma alotrópica do carbono, e sua história na síntese em baixa pressão começou em inícios do século XX, quando os cientistas começaram a estudar a energia de ativação suficiente requerida entre os estados estáveis e metaestáveis para a formação de um material estável sob condições de cinética controladas [1]. Em 1949, William G. Eversole começou seus experimentos na síntese de diamante, divulgando seus resultados em 1956, e dois pedidos de patente lhe foram concedidos em 1963 sobre a síntese de diamante com o gás de monóxido de carbono como formador do radical metilo [2]. Simultaneamente, em 1955 a *General Electric* sintetizou o primeiro diamante pela técnica de alta pressão alta temperatura HPHT (*do inglês High Pressure High Temperature*) [3]. Um ano mais tarde, Boris V. Derjaguin e Dimitri V. do Instituto de Físico-química da academia de ciências da URSS, apresentaram um pedido de patente por cultivo de cristais de diamante na fase gasosa que foi concedida em 1980 [4]. Mais tarde em 1974, os cientistas do *Institute for Research in Inorganic Materials (NIRIM)* do Japão, começaram a trabalhar na deposição de diamante na fase de vapor usando um filamento aquecido de tungstênio e por plasma ativado via micro-ondas, a partir de uma mistura gasosa de hidrogênio contendo CH<sub>4</sub> como hidrocarboneto [5,6].

Na década dos anos 80, a pesquisa com diamante-CVD (*do inglês Chemical Vapor Deposition*) foi impulsionada, aproveitando-se da descoberta da utilização do hidrogênio atômico como um precursor importante do processo CVD envolvido [4]. Em seguida, os estudos multidisciplinares, utilizando várias técnicas de deposição via CVD [1,6], com a possibilidade de deposição em vários tipos de substratos [1], evoluíram de forma mais rápida na deposição de diamante policristalino [7–9] e mais tarde com estrutura monocristalina [10], ganhando força por suas excelentes propriedades mecânicas, físicas, químicas e ópticas, etc [11–14].

O SCD (*do inglês Single Crystal Diamond*) vem sendo estudado desde finais do século XX, mas na atualidade, o foco da pesquisa está para aplicações eletrônicas, óticas e gemas [15–17], via MWPACVD. Com esta técnica permite-se um melhor controle de impurezas e defeitos no cristal, portanto, se consegue um filme mais puro. A procura de melhores condições de crescimento; uniformidade e otimização na taxa de deposição e qualidade

do filme, são aspectos que estão sendo bastante estudados atualmente para aplicações específicas [18,19]. Entretanto, ainda é necessário melhorar este método de crescimento em vista dessas considerações. Esta dissertação mostra uns dos primeiros indícios da pesquisa relacionada ao crescimento de diamante monocristalino CVD no Brasil e contribuindo em mais uma peça para a comunidade científica no estudo do SCD.

O trabalho foi realizado dentro da linha de pesquisa e desenvolvimento na área de crescimento por deposição química na fase de vapor CVD, de filmes de diamante, do grupo de pesquisa Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) que possui vasta experiência consolidada em materiais carbonosos CVD [8,9,20–25], levando ao desenvolvimento de trabalhos com teor tecnológico [26,27] e especialmente na deposição de filmes de diamante-CVD [28–30]. Este, foi produto de um importante estudo realizado no grupo de pesquisa e a adequação do reator “Assistido por Plasma de Micro-ondas”, composto por um gerador de micro-ondas de 2,45 GHz e uma fonte de potência de 6 kW, sendo este um trabalho de mestrado inédito no Brasil até a data presente.

Em primeiro lugar foi caracterizado o sistema de deposição em refrigeração interna e todos seus componentes com água e ar comprimido, dissipação térmica entre o porta-substrato e a amostra, sistema de vácuo, parâmetros de crescimento de diamante-CVD, etc. Em segundo lugar, foi realizado um estudo para a deposição do MCD (*do inglês microcrystalline Diamond*) sobre substratos de silício (3x3 mm<sup>2</sup>) para uma faixa de pressão (100-200 Torr) e potência (2,4-4,2 kW) aplicada via MWPACVD, a partir de uma mistura gasosa de gases reagentes (H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>). Neste contexto, os parâmetros favoráveis obtidos para o crescimento do MCD referente à taxa de crescimento e qualidade do filme permitiu o estudo do ambiente de crescimento de filmes de diamante monocristalino. É um tema bastante estudado devido à revolução tecnológica, especialmente nas áreas de micro e nano eletrônica [15,31,32], sendo inédito no grupo de pesquisa.

## **1.1 Objetivos**

### **Objetivo Geral**

Estudar o crescimento de filmes de diamante monocristalino pela técnica de deposição química na fase de vapor assistida por plasma de micro-ondas de 2,45 GHz de alta

potência (6 kW) a partir de uma mistura gasosa de elevada pureza de hidrogênio e metano ( $H_2/CH_4$ ).

**objetivos específicos:**

- Implementar o sistema de refrigeração via ar comprimido e água em circuito fechado em paralelo para operação do reator de micro-ondas para longos tempos de deposição.
- Caracterizar o sistema de geração de plasma, ou seja, o estudo da dissipação térmica do porta-substrato, controle da temperatura do substrato, pressão interna da câmara e otimização da área de descarga.
- Estudar e estabelecer parâmetros de deposição de diamante CVD policristalino em altas densidade de potência para auxiliar a deposição de filmes de diamante monocristalino com boa taxa de crescimento, boa qualidade estrutural e cristalina.
- Crescer diamante policristalino para avaliar as melhores condições de deposição e aplicá-las para crescer diamante monocristalino CVD
- Crescer diamante monocristalino via MWPACVD com boa qualidade e avaliar a qualidade cristalina, estrutural e de impurezas visando aplicações em janelas ópticas.

**1.2 Desenvolvimento da dissertação**

A presente dissertação encontra-se dividida em 8 Capítulos estruturada da seguinte forma:

No Capítulo 2 é apresentada a fundamentação teórica relacionando a conceitos tais como: características, técnicas de deposição e algumas propriedades para o diamante poli e monocristalino. Além disso, foi feito uma revisão das propriedades e aplicações, processos de nucleação e crescimento, gases reagentes, impurezas e defeitos, sínteses via MWPACVD, e preparação mecânica dos substratos do diamante monocristalino.

No Capítulo 3 são descritas as técnicas de caracterização utilizadas para a avaliação da morfologia, qualidade cristalina e estrutural dos filmes de diamante poli e monocristalino, como também a taxa de crescimento e identificação de impurezas de nitrogênio no SCD.

No Capítulo 4 são descritos materiais e métodos utilizados para a deposição dos filmes hétero e homoepitaxiais via deposição química na fase de vapor por micro-ondas. Este Capítulo também aborda a preparação dos três diferentes tipos de substratos utilizados, as características do reator de deposição, procedimento de deposição e caracterização morfológica, cristalina e estrutural dos filmes.

O Capítulo 5 relata a caracterização do sistema, passo primordial, sendo estudado a obtenção do plasma, relação das potências incidentes e refletidas, tipos de porta-substratos e avaliação dos parâmetros de funcionamento principais tais como a área de deposição e temperatura do porta-substrato.

No Capítulo 6 são mostrados os resultados e discussões decorrentes deste trabalho. São exibidas as caracterizações para filmes de diamante héteroepitaxial crescidos nos porta-substratos A e B que possuem uma área de deposição de 3,8 e 7,07 cm<sup>2</sup>, respectivamente. De forma complementar, foram realizadas caracterizações morfológicas, estruturais e de qualidade cristalina para o diamante homoepitaxial, como também, a avaliação da taxa e parâmetros da deposição.

No Capítulo 7 são apresentadas as principais conclusões.

No Capítulo 8 indica-se as sugestões para trabalhos futuros.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Diamante e suas características

O público em geral considera o diamante um objeto precioso por sua elegância e beleza, porém os cientistas o consideram um material de extraordinárias características, o que é valioso por suas excelentes propriedades físicas, quando é comparado com outros materiais. Do ponto de vista termodinâmico é uma forma alotrópica de cristais de carbono e possui uma energia livre de Gibbs ( $-2,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para a transformação em fase grafite em condições normais [14]. O diamante é uma das substâncias puras de carbono mais conhecidas na natureza, junto com o grafite [33]. E um dos diferenciais é a forma como os átomos de carbono estão arranjados. O cristal de diamante é definido como duas redes cúbicas de fase centrada interpenetrantes, deslocadas ao longo da diagonal principal por  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  [31].

O diamante é formado por ligações sigma do tipo  $sp^3$  em uma matriz tetraédrica livre de tensões [34]. As coordenadas dos quatro átomos dentro da célula unitária são  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$  e  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$  e possui uma densidade atômica de oito átomos por célula unitária, conferindo ao diamante a maior densidade numérica atômica de qualquer material conhecido até o momento [34].

Em teoria, um cristal perfeito, encontra-se constituído em média por 99,9 % de carbono e o mais puro pode apresentar 0,001 % de impurezas; em sua maioria, o nitrogênio é o elemento mais encontrado como inclusão até um 0,25% aproximadamente [35].

### 2.2 Técnicas de deposição

Existem diversas técnicas para as sínteses de diamante. Uma dessas técnicas simula os processos geológicos ocorridos há milhões de anos em condições extremas de pressão e temperatura para a formação do diamante natural, conhecida via HPHT [33]. Outra técnica, ocorre por reações químicas a uma pressão inferior à atmosférica via CVD, ambas utilizadas até o presente [36].

### **2.2.1 Crescimento por HPHT**

A escassez e altos custos do diamante natural, levaram os cientistas a explorar novas formas de obtenção deste apreciado material, o que fez a necessidade de desenvolver uma técnica para sintetizá-lo. Uma delas surgiu em 1950, onde a *General Electric* reportou seu sucesso ao obter diamante artificial a partir de grafite ultrapuro usando o método de alta-pressão e alta-temperatura HPHT [3]. De fato, foram uma das tentativas em simular as condições sob as quais o diamante é formado no interior da terra. Esta técnica consiste em submeter uma substância rica em carbono a alta pressão (13-16 GPa) e temperatura acima de 3000 K para cristalizar grafite em diamante [31]. Além da fonte fornecedora de carbono é utilizado um catalisador metálico, para ajudar a reduzir a temperatura em pelo menos 1000 K e a pressão quase até a metade [31]. A técnica HPHT, tem sido bastante utilizada para a obtenção de monocristais milimétricos, aplicados em ferramentas de corte, pó de diamante e gemas, porém apresenta limitações para recobrimentos de superfícies de filmes finos e produzir áreas extensas [36].

### **2.2.2 Deposição química a partir da fase vapor (CVD)**

A partir dos anos 1960, surgiram os primeiros resultados da sintetização de diamante através do processo de deposição química na fase de vapor [2]. Com a descoberta do hidrogênio atômico e sua utilização como precursor no processo CVD, foi possível visualizar aplicações substanciais [5,6]. Em seguida os estudos multidisciplinares, utilizando várias técnicas de deposição via CVD [1,34] evoluíram de forma mais rápida para deposição de diamante policristalino [7,37] e até mesmo em escala industrial [25,26,38]. Posteriormente obteve-se a estrutura monocristalina [39,40], que era um dos grandes objetivos de pesquisadores desta área.

O diamante CVD apresenta excelentes propriedades mecânicas, físicas, químicas e tribológicas e pode ser obtido na forma de filmes finos e espessos e em grandes áreas. Essas características proporcionam aplicações na fabricação de dispositivos eletrônicos de estado sólido, bolas de rolamentos, ferramentas de corte, componentes de reatores nucleares, isolantes elétricos com excelentes propriedade ópticas e entre outros [15,17,32,41–43].

A técnica CVD permite o crescimento de filmes de diamante com alta qualidade epitaxial e a possibilidade de deposição em diferentes tipos de substratos [21,28–30] via diferentes técnicas. Nessas encontram-se classificadas métodos térmicos, por plasma e chama por combustão [33,44]. O método de deposição CVD térmico é subdividido em: filamento quente HFCVD, CVD térmico assistido por elétrons e CVD térmico assistido por laser [45]. O segundo da classificação é o método CVD por plasma composto por: deposição CVD assistida por plasma de micro-ondas MPACVD; CVD por plasma de alta pressão, CVD por plasma com corrente direta, CVD assistida por plasma de rádio frequência, CTR (*do inglês Chemical Transport Reaction*) e Ativação por plasma de micro-ondas fora da cavidade-Surfatron [33]. Por último tem-se a deposição química na fase vapor por chama de combustão [44].

A técnica mais utilizada é a HFCVD devido ao baixo custo e aplicabilidade, porém para a obtenção de filmes de diamante homoepitaxial de elevada pureza tem-se mostrado mais eficiente via MWPACVD [40]. Além disso, consegue-se elevadas taxas de crescimento devido à geração de altas concentrações de hidrogênio atômico e radicais metil [45,46].

Para esta área de pesquisa, foram desenvolvidos diferentes tipos de reatores de micro-ondas para o crescimento de filmes de diamante monocristalino, e também boa parte de reconhecidos centros de pesquisa com novas técnicas e métodos na área, tais como “*Michigan State University, Carnegie Institute of Washington, USA, LIMPH, Bristol University, Element Six, Beijing University of Science and Technology, Wuhan Institute of Technology*” [40], entre outros. A pesquisa busca melhorar a qualidade do filme de SCD, conseguindo uma maior taxa de deposição, e avaliando a influência dos parâmetros de crescimento via MWPACVD [47].

### **2.3 Propriedades e aplicações do diamante monocristalino**

O diamante é um dos materiais que apresenta boas propriedades mecânicas, ópticas [13], químicas, termoelétricas e eletrônicas [16], para suprir as diversas inovações tecnológicas [36,48,49]. Algumas propriedades do diamante sintético podem ser observadas na Tabela 2.1. Uma pequena quantidade de diamante natural é adquirida pela indústria de gemas, enquanto outra parte se utiliza como abrasivo em forma de pó para acabamento de materiais e laboratórios de pesquisa.

Propriedades como a alta condutividade térmica, módulo de elasticidade, velocidade acústica, resistência ao desgaste, resistência à radiação ionizante e inércia química, são propriedades importantes no desenvolvimento de dispositivos de alta potência [50]. O SCD faz parte de uma nova era da microeletrônica fornecendo um amplo campo de pesquisa [51]. A orientação cristalina do diamante não tem influência em propriedades tais como condutividade térmica, velocidade da luz e resistência elétrica [33], porém as propriedades ópticas são afetadas por defeitos estruturais [13,52]. São mencionadas na Tabela 2.2 algumas propriedades e aplicações para o SCD.

Tabela 2.1 - Propriedades relacionadas do diamante a 300 K.

Escalar	Valores	
Capacidade Calorífica	$C_p=C_v$ 6.195 J/mol K	Fiel (1979)
Expansão térmica:	$\alpha = (0.8 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Fiel (1979)
Condutividade térmica	$k = 20 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$	[53].
Tipo I	$k = 5 - 15 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Burgemeister
Tipo II		(1978)
Constante dielétrica	$\epsilon = 5.70 \pm 0.05$	
Resistência Elétrica		
Tipo I ou IIa	$\rho > 10^{12} \Omega \text{ cm}$	
Tipo IIb	$\rho < 10^6 \Omega \text{ cm}$	
Índice de refração	$N^2 - 1 = 0.3306 \lambda^2 / (\lambda^2 - 30625) + 4.3356 \lambda^2 / (\lambda^2 - 11236)$	

Fonte: Adaptado [33]

Usualmente o SCD tem aplicações voltadas na área espacial para a proteção de células solares e superfícies sujeitas ao bombardeamento de partículas. É utilizado também em lentes óticas para microscópios, janelas transparentes de largo espectro (Raios-X – IV), sensores magnéticos [16], detectores de partículas de alta energia [15], purificadores de água [45] e, na área mecânica para ferramentas de corte e usinagem, entre outras [28,43].

Além dessas aplicações, o diamante apresenta melhor desempenho em relação ao silício em propriedades térmicas e elétricas tornando-o favorável na utilização em dispositivos eletrônicos para filmes dissipadores de calor, semicondutores para dispositivos de alta potência (como diodos Schottky (SBD) ou diodos pseudo Schottky (pSBD) e transistores Schottky) [17,50,51]. Isso ocorre pois a banda de gap do diamante é larga (5,46 eV), enquanto a do silício é estreita (1,12 eV), sendo favorável também por sua boa condutividade térmica (22 W/cm.K); resultando na necessidade da utilização de um sistema de resfriamento extra para o silício em dispositivos eletrônicos. Porém, umas das dificuldades existentes na maioria dessas aplicações é à alta densidade de defeitos que os filmes obtidos apresentam.

Tabela 2.2 - Algumas Propriedades e aplicações do SCD.

<b>Propriedade</b>	<b>Valores</b>	<b>Aplicação</b>
Resistência a radiação ionizante	43 eV	Detector de partículas
Alta tensão de ruptura	>10MV/cm	Switches de alta potência
Dureza mecânica	130 GPa	Bigorna de alta pressão
Estética	Cor, Claridade	Joalheria
Alta condutividade Térmica	22 W/cm.K	Janelas para laser de alta potência.
Absorção de radiação	--	Janelas ópticas (IV-Raios-X)
Birrefringência		
High Electron and hole mobility	4000 cm <sup>2</sup> /V.s	Eletrônica de alta potência

Fonte: Adaptado [40].

Em detectores de radiação, o SCD é favorável por sua alta sensibilidade e independência de energia e taxa de dose, um tempo de resposta curto e alta resolução espacial. O custo menor o faz atraente, comparado com um sensor de radiação de diamante natural assim como, em diamante policristalino por CVD e diamantes via HPHT apresentam grande quantidade de defeitos favorecendo sua aplicação do SCD em radioterapia [40].

Finalmente, o diamante de grau eletrônico corresponde ao diamante do tipo IIa (ultrapuro) com impurezas abaixo de 5 ppb (partes por bilhão), sendo quase incolor com leves colorações azuis, possivelmente relacionadas a defeitos estendidos na estrutura cristalina [49]. O SCD também é utilizado em gemas de alta pureza com propriedades estéticas [42].

#### **2.4 Diamante monocristalino SCD**

O diamante CVD em função de seu tamanho de grão, pode ser classificado em escala nano, micro e milimétrica, o que quer dizer, que um cristal orientado preferencialmente em única direção cristalina chega a ser de vários milímetros. O SCD, é um filme epitaxial depositado em um substrato de diamante (homoepitaxial), sendo este, diamante natural, CVD ou a maioria das vezes é utilizada uma semente de diamante via HPHT. Estes filmes homoepitaxiais são crescidos no plano cristalino (400), pois se obtém uma maior taxa de deposição em relação as demais direções. Além disso consegue-se alta qualidade cristalina dos filmes via MWPACVD [31]. De fato, é o único método para a produção de filmes heteroepitaxiais e homomoepitaxiais de alta pureza, incolores, isentos de defeitos, usados principalmente em aplicações eletrônicas por possuir propriedades físicas, químicas e elétricas extraordinárias com esta direção cristalina.

#### **2.5 Processos de nucleação e mecanismos de crescimento do SCD**

O crescimento de filmes de diamante CVD via micro-ondas consiste na adição de reagentes gasosos altamente puros que contém espécies portadoras de carbono misturadas em baixa concentração com H<sub>2</sub>. O plasma é gerado por descargas elétricas, com o fim de gerar hidrogênio atômico e radicais ativos. Assim, o hidrogênio atômico produzido em plasmas geralmente tem uma alta energia cinética, devido à diferença entre a energia de dissociação do hidrogênio e a energia cinética do elétron [54]. Desta forma, são envolvidas complexas reações químicas e processos físicos entre a mistura gasosa ativada na região de descarga do plasma de micro-ondas, que gera as espécies precursoras do crescimento e a superfície do substrato [55].

Na região de ativação, a temperatura do plasma pode chegar a 5000 °C, a qual passa a ser constituída principalmente por radicais livres (radicais metila) e de hidrogênio atômico [44], e cujas concentrações dependem dos tipos de gases, respectivos fluxos, temperatura

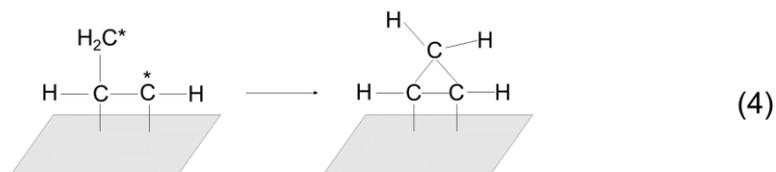
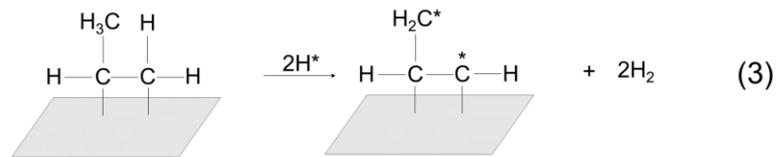
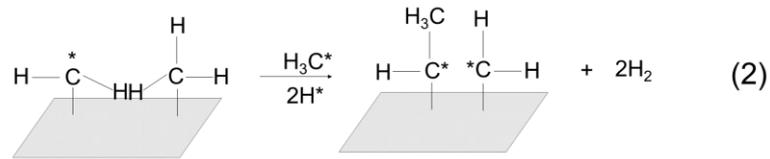
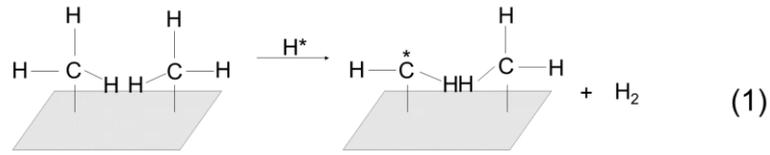
do plasma, pressões, etc [33]. Em plasmas de baixa pressão, os elétrons adquirem alta energia devido ao livre caminho médio, porém, transferem pouca energia para as espécies moleculares, de tal forma, que a temperatura do gás é relativamente baixa, portanto, o hidrogênio atômico e os radicais neutros são produzidos em baixas concentrações por colisões apenas com elétrons de alta energia. Em contraste com plasmas de alta pressão, onde, devido ao pequeno livre caminho dos elétrons, as temperaturas do gás e do elétron são aproximadamente as mesmas, ou seja, a concentração de hidrogênio atômico e radicais neutros é muito maior [54].

O hidrogênio atômico de alta energia cinética produzido pela dissociação de impacto de elétrons do hidrogênio molecular no processo de ativação, é um dos componentes mais importantes da fase gasosa, ao qual, lhe são atribuídas várias funções fundamentais na estabilização da fase metaestável do diamante [56]. Uma delas, é a subtração do hidrogênio dos hidrocarbonetos estáveis ligados na superfície ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ) [34], criando assim radicais e, por conseguinte, permitindo o ingresso para um novo portador de carbono. Sendo assim, os novos radicais formados na superfície reagem inúmeras vezes, ocasionalmente com radicais portadores de carbono da fase gasosa, aumentando desta forma, a espessura do filme em camadas atômicas. Uma segunda é, o H e em menor escala outras espécies gasosas ( $\text{CH}_x$ ) reagem com quaisquer sítios de carbono com ligações  $\text{sp}$  e/ou  $\text{sp}^2$  da superfície, ou seja, estabiliza a estrutura do diamante permanecendo a hibridização  $\text{sp}^3$ , evitando assim a grafitização [33]. Este ataque seletivo a aglomerados de carbono  $\text{sp}^2$  é de 20 a 30 vezes maior que a taxa de erosão do diamante [57].

As etapas do processo de crescimento do diamante CVD de forma mais explícita ocorre de acordo com o mostrado na Figura 2.1. No primeiro momento, um dos átomos de H ligados ao carbono da superfície é atacado pelo hidrogênio atômico formando  $\text{H}_2$ , gerando um sítio ativo. Na etapa seguinte, outros dois H atacam o H ligado ao carbono da superfície liberando dois  $\text{H}_2$  e um radical metila da fase gasosa colide com o sítio ativo, adicionando um carbono à rede, ainda ficando dois pontos ativos. Em seguida, mais dois H são capturados da superfície ficando novamente, dois pontos ativos. Na última etapa, estes dois radicais se ligam, fechando e dando continuidade à rede cristalina do diamante. A deposição do diamante é considerada uma adição gradual de átomos de carbono à rede

já existente, favorecida pela ação saturada de átomos de H atômico e está fundamentada na ideia de que nessas condições, o diamante é mais estável do que o grafite [44].

Figura 2.1 - Esquema do mecanismo de crescimento do diamante CVD.



Fonte: Adaptada de [58].

Deste modo, uma descarga de plasma de micro-ondas de elevada potência possui uma alta densidade de espécies radicais, ou seja, H e CH<sub>3</sub> [40], pela qual, permite-se obter uma maior taxa de crescimento do diamante em elevadas pressões [59]. Por conseguinte, de acordo com a cinética de crescimento do diamante, três diferentes tipos de morfologias são gerados <100>, <111> e/ou uma mistura entre os dois. A seletividade de uma ou a mistura das duas morfologias, estão influenciadas por parâmetros de crescimento particulares.

## **2.6 Gases usados no crescimento SCD**

A mistura gasosa de reagentes para a deposição do SCD composta de H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> com um grande fluxo de gases (de 200 a 1000 sccm), altas concentrações de carbono (6%) e até a incorporação de gases adicionais, são os resultados das pesquisas atuais [60,61]. A adição de pequenas quantidades de oxigênio inferior a 1% junto ao H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, melhora a pureza do filme, remove impurezas de Nitrogênio e reduz o percentual de Silício e Hidrogênio. De modo que, a taxa de deposição é influenciada negativamente com a diminuição da temperatura [46].

Como alternativa, a incorporação de nitrogênio e argônio também melhora a qualidade do filme. A adição de nitrogênio incrementa o crescimento no plano (400), de igual forma, produzindo superfícies lisas e contínuas [61] e em contrapartida seu percentual diminui com o aumento da temperatura [46]. Dessa maneira, o argônio em altas pressões sofre uma alteração no mecanismo de ativação eletrônica pela colisão frequente entre os elétrons e as moléculas de argônio, permitindo uma perda de energia do elétron e diminuição da temperatura [62]. Esta diminuição da taxa de excitação é causada pelo número limitado de elétrons que são capazes de excitar os átomos do gás por impacto [62].

Deste modo, os gases mais utilizados no crescimento do SCD são o hidrogênio e metano ultrapuros de pureza 5N e 4N, respectivamente [53]. Para o crescimento de diamante de grau eletrônico, porém, Boussadi et., 2018 usaram gases com pureza de 9N e 6N para o hidrogênio e metano, respectivamente [16]. A utilização parcial ou total de outro gás, está ligado aos parâmetros técnicos de cada reator buscando melhoras na taxa de deposição, área de deposição e qualidade do filme [18].

## **2.7 Impurezas e defeitos do SCD**

A presença de qualquer tipo de impureza na estrutura cristalina do diamante, pode comprometer as propriedades mecânicas, elétricas e óticas [12,13]. De tal modo, a mais comum encontrada é o nitrogênio, seja em forma substitucional e/ou aglomerados, tanto em diamantes naturais, como também diamantes sintéticos. Por conseguinte, origina diferentes colorações (amarela, azul, branca, incolor e preto) [63], devido às deformações na estrutura cristalina. De acordo com percentual desse elemento, o diamante é

classificado em dois grandes tipos: tipo I (a e b) e tipo II (a e b), [37,64]. Em primeiro lugar, o diamante tipo Ia é o mais abundante na natureza, contém mais de 3% de N [63] em forma de conglomerados. Já o tipo Ib, é caracterizado por sua coloração amarela por inclusões de N em forma substitucional dispersos em concentrações na ordem de 100 ppm [65]. O diamante tipo II é virtualmente livre de impurezas [40]. O tipo IIa é isolante elétrico e incolor contendo pouco N (concentrações em ppb) [66]; enquanto o tipo IIb, é um diamante com menor teor de N desta classificação, mas que contém boro o qual concede-lhe propriedades de semicondutor e possui uma coloração azul [63].

Além do nitrogênio, podem ser encontrados outros tipos de inclusões, tais como: H, B, Si [64,67] e mais dificilmente, algum complexo mineral, este último para o diamante natural. A adição de elementos tais como: Al, Be, B e Li geram semicondutividade [34] em níveis superficiais do SCD.

Outros tipos de defeitos podem interferir negativamente no crescimento deste material, como as falhas de empilhamento presente no substrato durante a fase de corte e polimento [68]. Estes defeitos incorporam contaminantes ou danos na superfície de nucleação provocando um forte desajuste da rede cristalina [67]. Eles são propagados ao longo da estrutura cristalina em forma de microfissuras levando à deformação plástica e aprisionamento de defeitos [68] o que leva à estresse mecânico localizado e birrefringência visível [49].

Entretanto, as densidades de deslocamentos (*dislocations*) varia de um tipo de substrato para outro. Normalmente uma semente via HPHT contém entre  $10^4$  -  $10^5$   $\text{cm}^{-2}$ , de tal modo que produz um deslocamento inevitável no filme homoepitaxial [40], enquanto o CVD tipo IIa apresenta  $<10^3$   $\text{cm}^{-2}$ , ou seja, é de alta pureza e cristalinidade [67].

## **2.8 Sínteses do SCD por deposição química na fase de vapor assistida por plasma de micro-ondas.**

A produção de filmes homoepitaxiais de diamante CVD de boa qualidade, livres de defeitos e inclusões; consegue-se por via MWPCVD como já foi mencionado, a favor da alta densidade de hidrogênio atômico e radicais metil, e também, à alta temperatura do plasma gerado pela atividade energética dos elétrons [66]. Adicionalmente, permite-se o controle do ambiente de deposição devido ao uso de gases ultrapuros, boa estabilidade do

plasma no visual e atingindo maiores áreas de deposição [69], porém, tem-se uma série de parâmetros a serem controladas.

A espessura e controle da temperatura do substrato mediante a posição do porta-substrato, são condições favoráveis para um ótimo crescimento, assim como, a concentração dos reagentes, à pureza e taxa do fluxo dos gases precursores e sua pressão no interior da câmara [70,71]. O desenho da cavidade ressonante junto com a geometria do porta-substrato, permite operar em altas pressões (150-300 Torr), favorecendo a eficácia no aproveitamento dos micro-ondas, assim obtendo altas densidades de potência [19,47,59].

Tem-se realizado estudos com diferentes geometrias de sementes [19, figura 5], porta-substratos, abertos e fechados, visando um SCD livre do anel de diamante policristalino, como também, otimizando o tempo de deposição [39,66].

O suporte aberto, é uma superfície plana onde é colocada a semente de diamante, após longos tempos de deposição é formado um anel de diamante policristalino na borda do substrato, o que implica a obtenção de um cristal com tensões internas. Por conseguinte, abriu-se uma janela para o estudo do porta-substrato fechado ou de cavidade. De acordo com várias pesquisas, a implementação desse porta-substrato, permitiu-se diminuir a formação de pontos quentes, devido à baixa uniformidade do plasma no visual, ocasionando uma distribuição de temperatura não uniforme favorecendo a formação de plasmóides [47,69,72]. Isto quer dizer que a descarga do plasma de micro-ondas pode ser deslocada e concentrar os campos elétricos na área superior do substrato, alternando as condições locais de crescimento [47]. Ou seja, ocasiona uma quebra elétrica e instabilidade térmica sendo de preferência a formação de diamante policristalino nas bordas [69].

As regiões quentes se caracterizam pela formação de um ponto luminescente brilhante com uma temperatura aproximadamente de 2200 °C e como consequência da preferência a formação de grafite, diminuindo a taxa de crescimento do diamante.

Desta forma, o porta substrato fechado possui uma cavidade onde é colocada a semente, evitando o concentração do plasma em pontos específicos, conseguindo um plasma homogêneo e porém uma distribuição térmica uniforme em toda a área de deposição

[19,47]. Por outro lado, é possível obter o SCD com boa qualidade, baixa birrefringência e alta transparência óptica [66].

Embora tenha sido desenvolvido muitos métodos de crescimento do SCD [49], ainda apresentam-se dificuldades na melhora da taxa de crescimento, estresse, inclusões, e as inevitáveis interrupções durante o crescimento. O foco da pesquisa está na deposição de filmes espessos com alta qualidade cristalina e na procura de evitar a aparição de pontos quentes, diminuir a formação do aro de diamante heteroepitaxial na borda da amostra e na área de deposição.

De fato, tem-se conseguido depositar diamantes em alta pressão (240 Torr) de até 2,1 quilates em 4 etapas de deposição e também em única etapa de crescimento sem a formação do aro policristalino [47]. Este sucesso na obtenção de filmes de diamante homoepitaxial com menor quantidade de defeitos abre a esperança como fonte para fabricação de substratos de SCD na elaboração de dispositivos eletrônicos. Na Tabela 2.3, indica-se alguns parâmetros técnicos na deposição do SCD como taxa de crescimento, misturas de gases utilizados para a formação do plasma e tipo de diamante.

Tabela 2.3 - Alguns parâmetros técnicos para o crescimento do SCD.

	Tipo de reator	Tamanho do substrato HPHT (mm)	Pressão	Temperatura (°C)	Gases	Fluxo de gás (sccm)	Tempo (h)	Potência (kW)	Taxa de crescimento ( $\mu\text{.h}^{-1}$ )
[39]	Seki Technotron Corp. AX-5250	3 x 3 x 0,5 tipo lb 5 x 5 x 0,7	21 - 24 kPa	1130 - 1180	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>	500/60/0,6 -1,8		1-3	51
							24		68
[19]	2,45 GHz	3,7x3,7x1,4	240 Torr	1020±5	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	400 (5% CH <sub>4</sub> )	10, 24, 48, 60	2,3 – 3,5	26,5 – 30,5
[73]		4,0 x 4,0 x 0,3	130 Torr	930±30	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	500	2	3,0	
[74]		Tipo lb	13 kPa	860 - 900	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	700 sccm/20 sccm		2,5	10-15

Fonte: Produção do Autor.

Por outro lado, a limpeza dos substratos é muito importante. Após da deposição estes são lavados em uma solução efervescente de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub> na relação 1:1 para remover quaisquer resíduos de grafite formados durante o processo de deposição [75].

Para realizar novas deposições e garantir a alta qualidade cristalina e uma maior área de deposição, é necessário remover o aro de diamante policristalino nas bordas do substrato, de certa forma, é controlada a área de deposição do SCD sem a formação de policristalinidade [75].

Adicionalmente, em outros grupos e particularmente a equipe de Nad; Asmussen, 2016, fez uma limpeza dos filmes após cada etapa de crescimento e também no começo de uma nova utilizando uma mistura de  $H_2SO_4$  e  $HNO_3$  seguido com HCl, No intuito de finalizar, dispôs de uma lavagem em ultrassom com acetona e por último metanol para depois continuar em uma seguinte etapa de deposição [66].

## **2.9 Preparação mecânica das sementes de diamante**

Em princípio, o SCD é crescido em outro substrato monocristalino com orientação cristalográfica  $\langle 100 \rangle$ , seja pela técnica HPHT, natural ou em poucas ocasiões via CVD, com a mínima quantidade de impurezas e defeitos cristalinos. O reaproveitamento das sementes é uma alternativa em certos centros e pesquisa [75], porém, tem-se uma metodologia para a implementação e fabricação de novos substratos, que está estruturada em corte, polimento e tratamento por plasma, nas seguintes linhas.

### **2.9.1 Métodos e técnicas para o corte do SCD**

Existe uma vasta gama de métodos no preparo de sementes de diamante de grau monocristalino, alguns destes são: clivagem, disco mecânico e por laser. Este último é uma nova tecnologia, que está sendo melhorada para obter um bom acabamento superficial, de modo que, os custos e tempo durante o polimento sejam diminuídos. Adicionalmente, obtém-se uma baixa rugosidade (menor a 200 nm) e não ocorre contaminação por impurezas metálicas do disco.

#### **2.9.1.1 Corte por disco do diamante monocristalino**

Ainda são serrados diamantes brutos, por exemplo, para joalheria pelo método tradicional mecânico, precisando de destreza e experiência do lapidador. O corte mecânico por disco consiste em segurar o cristal em uma vareta chamada *dop*, mediante uma cola especial. O cristal é serrado por um disco fino de bronze fosforoso (0,06 mm de espessura) ao longo da direção previamente marcada, este gira em alta velocidade (aproximadamente 10000 rpm) controlado por um parafuso ajustado manualmente [76]. Atualmente, o SCD é cortado com maior frequência por laser pulsado Nd:YAG [77].

### **2.9.1.2 Corte a laser do diamante monocristalino**

Como visto anteriormente, uma forma moderna para o corte do diamante é realizada por laser, favorecido pelo curto tempo (5-20 minutos) dependendo da espessura do filme, porém, as perdas do material estão em função ao tamanho da amostra, estimadas entre 50-100  $\mu\text{m}$  [75]. Conseqüentemente, defeitos como a grafítização da superfície podem acontecer, por isso, a necessidade da fase de polimento. No momento, podem-se usar dois tipos de configurações para o corte do SCD, um primeiro deles, é a rotação da amostra e inclinação do laser e outro o corte com a amostra fixa e rotação do laser [75].

### **2.9.2 Métodos e técnicas para polimento do diamante SCD**

Após do corte do SCD por disco ou laser, a nova superfície gerada apresenta alta rugosidade com muitos defeitos inclusos como a grafite, e esta é uma tarefa difícil devido à dureza e resistência química. Diferentes métodos de polimento podem ser empregados tais como por via mecânica, termoquímicos, químico-mecânicos e fricção dinâmica, entre outros [78,79], para obter uma topografia homogênea da superfície de deposição.

#### **2.9.2.1 Polimento mecânico**

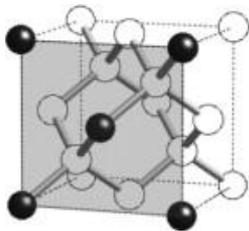
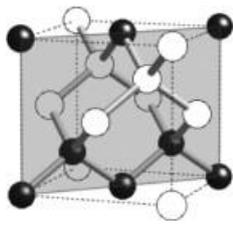
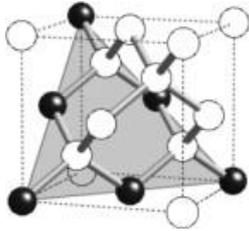
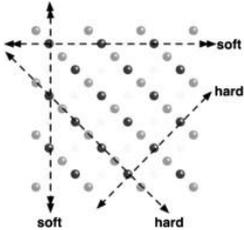
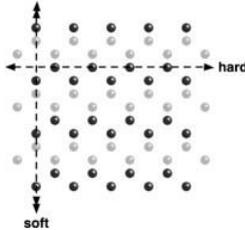
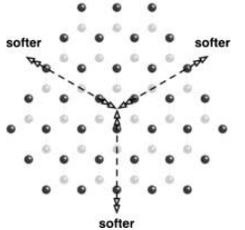
O polimento mecânico para o diamante é um método tradicional praticado desde muitos anos atrás, especialmente para joalheria, atualmente tem evoluído algumas coisas mantendo-se o mesmo princípio. Este método, consiste em um disco de ferro fundido com porosidade devidamente selecionada de acordo ao tamanho de partícula do pó de diamante. Por conseguinte, este gira a alta velocidade de rotação, aproximadamente 2500 rpm, onde é adicionado diamante em pó misturado com azeite de oliva ou em alguns casos, em outro tipo de base que permita a obtenção de uma suspensão que possa ser incorporada na porosidade do disco [68,80]. O tamanho de partícula do pó de diamante no começo do processo de polimento é de 40  $\mu\text{m}$  aproximadamente, continua-se diminuindo sua granulometria durante toda a fase, até finalmente se utilizar um pó de 1  $\mu\text{m}$  [80].

Como tem-se mencionado em linhas anteriores sobre os defeitos estruturais e as implicações durante o crescimento do SCD, outros tipos podem ser introduzidos por esta técnica, tais como a deformação plástica induzida mecanicamente, microclivagem e

grafitação induzida quimicamente, deixando a superfície monocristalina fortemente anisotrópica.

A taxa de remoção de material está em função da direção de polimento ao plano cristalográfico, velocidade da roda de polimento e pressão aplicada entre o disco e a amostra. Um estudo no ano de 2013, testou vários parâmetros de polimento relacionando a taxa de desgaste, até conseguir um acabamento de grau óptico [68]. Foram estimados parâmetros tais como a direção de polimento preferencial obtendo a maior taxa de desgaste, a melhor qualidade superficial e menor quantidade de defeitos cristalinos gerados (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 - Direções preferenciais de clivagem e polimento do diamante.

<b>Cristalografia</b>	<b>Cúbico</b>	<b>Dodecaédrica</b>	<b>Octaédrico</b>
Família de planos da rede cristalina	{100}	{110}	{111}
Vistas da estrutura			
Representações planas sobre direções de polimento duras e moles			

Fonte: Adaptada de [68].

A qualidade do polimento está relacionada em função aos planos cristalinos e a direção de polimento. As três principais famílias de planos da estrutura cristalina do diamante que facilitam o clivagem e polimento são a família de planos cúbico {100}, dodecahedral

{110} [79], e octahedral {111} (Tabela 2.4), sendo os dois primeiros para moer e polir e o último para clivagem [68].

Para essa técnica, tem-se estudado bastante, desenvolvendo estudos teóricos e experimentais e pesquisando ótimas condições de polimento [79]. Por enquanto, Doronin et al., 2018, desenvolveram um novo método de polimento do SCD obtendo uma rugosidade  $R_a < 0,5$  nm em um tempo de preparação da superfície  $< 10$  minutos, porém economizando tempo e energia [78]. Outros trabalhos relatam a combinação com processos químicos e térmicos obtendo resultados similares [68,81].

### **2.9.2.2 Polimento Químico-mecânico**

Este processo de polimento químico-mecânico (CMP) foi realizado pela primeira vez em 1975 por Thornton e Wilks, e consiste na utilização de um disco de ferro fundido rugoso onde são colocados agentes oxidantes como o nitrato de potássio cristalino ( $KNO_3$ ). A placa gira e simultaneamente é aquecida a uma temperatura acima do ponto de fusão do  $KNO_3$  ( $324$  °C), liberando oxigênio que atua como oxidante na superfície de contato entre o diamante e o disco [68]. Sendo assim, por abrasão mecânica remove-se o material saliente da superfície e os produtos químicos oxidam o carbono recém exposto, formando óxidos de carbono voláteis. Por esta técnica consegue-se alta taxa de desgaste como também polimentos finos para o SCD com taxas de polimento de aproximadamente  $0,5$   $\mu\text{m/h}$  [68].

Outras pesquisas têm manifestado a otimização do processo com a utilização de diferentes tipos de agentes oxidantes com menor ponto de fusão em relação ao  $KNO_3$  [68]. A modificação do disco de polimento por outro macio, foi outra alternativa, geralmente a base de poliéster junto com pasta de polimento a base de sílica coloidal ( $50$ - $200$  nm de granulometria) a temperatura ambiente [82]. Finalmente, mediante esta técnica de polimento consegue-se uma rugosidade média aritmética ( $R_a$ ) para diamante monocristalino entre  $4,5$  e  $1,7$  nanômetros, na faixa de  $2 - 4$  horas de polimento [82].

### **2.9.2.3 Polimento termoquímico**

Também conhecido como polimento de metal quente. O processo consiste em aplicar uma pressão de aproximadamente  $100$  MPa entre a amostra e o disco de polimento (por

exemplo, ferro, níquel, manganês e molibdênio) aquecido entre 700-900 °C [68]. Esse gira a velocidades de 50-150 m/s gerando calor produto da fricção, com o fim de polir sem a presença de um abrasivo [68].

Ainda esta técnica apresenta alguns inconvenientes, por exemplo, ao aumentar a velocidade do disco e em baixas temperaturas, o processo é ineficiente como em altas temperaturas, que leva à formação de buracos no diamante em presença de oxigênio. A presença de hidrogênio da atmosfera, favorece a formação de CH<sub>4</sub> por descarburização do disco de ferro e afeta a taxa de desgaste. Conseguem-se uma rugosidade Ra aproximada de 60 nm para o SCD e 450 nm para o diamante policristalino, altas taxas de remoção e um bom acabamento da superfície, sob diferentes condições de tratamento [68].

#### **2.9.2.4 Polimento de fricção dinâmica**

O método de fricção dinâmica por atrito (DFP) tomou como referência a técnica de polimento termoquímica. Esta consiste em aplicar uma pressão de aproximadamente 25 a 114 Mpa para diamante sobre um disco de metal (níquel e aço inox) girando a alta velocidade (entre 42-167 m/s), sem a utilização de abrasivos [80]. O polimento é gerado pela formação de uma reação termoquímica entre as áreas de contato do diamante com o disco de metal [68]. O mecanismo de remoção do material tem-se interpretado pela rápida difusão do carbono do diamante para o disco, seguidamente, a evaporação deste por oxidação e finalmente é obtida uma rugosidade de aproximadamente 0,5 µm [80].

#### **2.9.2.5 Polimento de feixe de alta energia**

Faz parte de um conjunto de técnicas de polimento sem contato que geralmente não exigem a aplicação de nenhuma força ou aquecimento do diamante. Estas técnicas são: feixe de íons, plasma e laser, permitindo o polimento de superfícies curvas e em áreas localizadas. O polimento dá-se pelos íons de oxigênio produzidos pelo plasma ou o feixe de íons [80].

Enquanto que no polimento por laser, as asperezas do diamante são removidas por aquecimento localizado, produto de uma oxidação a alta temperatura [68]. Geralmente essas técnicas precisam de atmosferas controladas, no especial, vácuo e equipamentos caros.

Finalmente a Tabela 2.5 mostra a comparação da rugosidade obtida ( $R_q$  e  $R_a$ ), tempo de polimento para dois tipos de diamante sintético monocristalino via HPHT e CVD no plano (100) para diferentes métodos de polimento. A rugosidade  $R_a$  é semelhante de um método de polimento para outro e, é um fator importante para a deposição do SCD livre de defeitos.

Tabela 2.5 - Comparação do tempo, métodos de medida e rugosidade para diferentes métodos de polimento.

<b>Método de polimento</b>	<b>Tipo de diamante</b>	<b>Plano cristalino polido</b>	<b>Tempo de polimento</b>	<b>Método de medida</b>	<b><math>R_q</math> (nm)</b>	<b><math>R_a</math> (nm)</b>
<b>Mecânico</b>	HPHT	(100)	10 h	Interferômetro	-	3,70
<b>Mecânico</b>	HPHT tipo IIa	(100)	9,5 min	AFM (20x20 $\mu\text{m}^2$ área), XRR	0,87	0,35
					0,42	-
<b>Químico-mecânico</b>	HPHT	(100)	3 h	AFM	0,23	-
<b>Químico-mecânico (<math>\text{H}_2\text{O}_2</math>)</b>	HPHT tipo Ib	(100)	12 h	Interferometro e AFM (500x500 $\text{nm}^2$ área)	0,2	0,16
					0,118	0,092
<b>Termoquímico</b>	CVD	(100)	Algumas horas	AFM	-	2,2
<b>Termoquímico</b>	HPHT tipo Ib	(100)	5 h	Interferometro e AFM (500 x 500 $\text{nm}^2$ área)	0,143	0,113
					0,65	0,052

Fonte: Adaptado de [78].

### 2.9.3 Tratamento por plasma da superfície de nucleação do SCD.

O polimento por contato insere defeitos superficiais que precisam ser eliminados da área de crescimento do SCD. O tratamento da superfície de deposição com plasma faz

referência à técnica de polimento sem contato e é seguida após uma série de etapas de limpeza com ácidos, acetona, álcool entre outras substâncias.

Esse condicionamento da superfície é realizado pelo ataque com plasma de oxigênio e/ou uma mistura de gases como: hidrogênio - oxigênio (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>), hidrogênio, argônio (Tabela 2.6), mediante o bombardeamento iônico com oxidação da superfície[68]. Os átomos de carbono são removidos da superfície o que forma subprodutos voláteis que são expulsos do interior da câmara de crescimento [68].

Esse tratamento é realizado in situ, em pressões e temperaturas muito próximas aos parâmetros de deposição do diamante. A maior parte do ataque se produz em zonas salientes como as bordas da semente e alguns picos de diamante. Adicionalmente, o ataque se dá em depressões procurando uma corrosão isotrópica nas direções vertical e horizontal com o fim de remover qualquer tipo de resíduo especialmente o grafite [16,57] e reduz ou remove qualquer dano na superfície de nucleação do diamante [66].

Alguma de muitas condições de tratamento via plasma são mostradas na Tabela 2.6, onde não se tem ainda um parâmetro fixo, ideal para o condicionamento via plasma. Esse procedimento pode mudar de uma pesquisa para outra, por exemplo, o tempo pode ir de poucos minutos até 1 ou mais horas [39,73] como também o tipo de gás, pressão e potência incidente. Estas duas últimas condições estão relacionadas com a temperatura e, por sua vez, esta influência na taxa média de ataque que pode ser de 1 a 3 µm/h [66].

Tabela 2.6 - Alguns parâmetros utilizados por outros grupos no tratamento do SCD com plasma.

<b>Pressão (Torr)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Gases</b>	<b>Fluxo (sccm)</b>	<b>Tempo</b>	<b>Potência (kW)</b>	
-	1130	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	500/1,8	30 min	-	[39]
-	850 - 980	H <sub>2</sub>	400	3 h	3,5	[19]
240	1500-1050	H <sub>2</sub>	-	1 h	1,8-2,0	[66]
70	-	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	500	2 h	2,3	[73]
-	-	H <sub>2</sub>		1h	-	[74]

Fonte: produção do Autor

Embora, a superfície tratada via plasma fora polida, ainda apresenta imperfeições no ataque, sendo nas bordas de quase 4-5 vezes maior que no centro. Conforme o estudo de

Nad; Asmussen, 2016, a região central apresenta menor número de cavidades pelo ataque devido à região das bordas chegando a ser de 100 nm de profundidade e 1  $\mu\text{m}$  de largura [66]. Estas cavidades exibem uma orientação de acordo com a direção cristalina de crescimento sendo  $\langle 011 \rangle$  e  $\langle 100 \rangle$ . Finalmente, a rugosidade Ra obtida até esta etapa corresponde  $< 5$  nm, que é um parâmetro importante antes de qualquer crescimento do SCD e é inspecionada por microscopia de força atômica (AFM) [78,79].

### **3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

Neste Capítulo são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas para o estudo dos filmes de diamante CVD policristalino depositado sobre silício e diamante monocristalino depositado sobre uma semente CVD. Esses filmes foram caracterizados por métodos capazes de observar a orientação cristalina como a Difractometria de Raios – X (DRX). Para avaliar a morfologia da superfície de deposição utilizou-se Microscopia de Força Atômica, Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Elétrons por emissão de campo e complementada com Microscopia Ótica (MO). Vibrações correspondentes a hibridizações  $sp^3$  e  $sp^2$  por Espectroscopia de espalhamento Raman, vibrações correspondentes de agrupamentos químicos e consequentemente a presença de impurezas por espectroscopia no infravermelho (FITR).

#### **3.1 Microscopia de força Atômica (AFM / STM)**

Por Microscopia de Força Atômica - AFM, (*do inglês Atômica Force Microscopy*) é possível obter micrografias com resolução atômica [8,83] e é utilizada para avaliar as características topográficas [84], tais como a rugosidade de superfícies. Sendo de suma importância o controle da topografia do substrato de diamante monocristalino antes e depois de cada etapa de crescimento [85].

#### **3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de Elétrons por emissão de campo (FEG).**

As caracterizações morfológicas da superfície e medições da taxa de crescimento do MCD crescido no silício foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura SEM-FEG (*do inglês Scanning Electron Microscopy Field Emission Gun*). A SEM-FEG também é ideal para obter imagens complementares a outras técnicas para o ataque por plasma de hidrogênio sobre a superfície de crescimento prévio de cada etapa de deposição para o SCD.

#### **3.3 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR**

Mediante a Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é possível identificar impurezas tais como nitrogênio em diamantes sintéticos e diamantes

naturais. Esta técnica foi utilizada para identificar a presença de nitrogênio, que mostra atividade com absorção de fótons, entre 1100 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ , e cuja ausência deste picos e bandas implica uma concentração de nitrogênio abaixo de 1 ppm no SCD, neste sentido, a absorção de fótons em 1900 e 2500  $\text{cm}^{-1}$  são características inerentes do diamante [86]. Outro tipo de informação obtida por FTIR é a incorporação de oxigênio e/ou hidrogênio na estrutura do diamante com picos de absorção relativamente fracos em 2852 e 2917  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem à vibrações de estiramento características de hidrocarbonetos na forma de  $\text{sp}^3\text{-CH}_2$ . O pico em 1458  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao modo de flexão de CH e a banda de 1050  $\text{cm}^{-1}$  a  $\text{-OH}$  [87]. As bandas de absorção centradas em 2160  $\text{cm}^{-1}$ , 2028  $\text{cm}^{-1}$  e 1972  $\text{cm}^{-1}$  são devidas à absorção multifônicas, que são modos de vibração intrínseca do diamante [87].

### 3.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A qualidade cristalina dos filmes de diamante CVD poli e monocristalinos foi avaliada por meio de espectroscopia de espalhamento Raman, medindo o FWHM da linha fotônica do diamante em 1332,5 [74]. Para um filme de diamante CVD obtido sem estresse seu pico característico é encontrado em 1332 ( $\pm 0,5$ )  $\text{cm}^{-1}$  [50], o pico do grafite amorfo em 1350  $\text{cm}^{-1}$ , e o pico da grafite cristalina entre 1550  $\text{cm}^{-1}$  e 1580  $\text{cm}^{-1}$  [48] atribuído a ligações  $\text{sp}^2$ , a Lonsdaleite entre 1315 e 1325  $\text{cm}^{-1}$  [34]. Desta forma, com esta técnica foi possível obter informação do grau de estresse dos filmes de diamante poli e monocristalino.

### 3.5 Difratometria de Raios – X (XRD).

A difração de Raios – X é uma técnica não destrutiva e foi utilizada para as caracterizações dos filmes de diamante CVD poli e monocristalino, fazendo-se a varredura do ângulo  $\theta$ . Desta forma foi possível identificar os planos cristalinos nos quais a amostra apresenta difração satisfazendo a lei de Bragg, isto, para o diamante policristalino depositado sobre substratos de silício e utilizando a configuração Bragg-Brentano. Foi utilizada a ficha do diamante sintético de referência 03-065-0537 para a respectiva análise.

Para a análise da qualidade do monocristal de diamante no plano cristalino (400) [88], foi utilizado o difratômetro de raios-X de alta resolução - HRXD (*do inglês High Resolution*

*X-Ray Diffraction*), usando a configuração *Rocking Curve*. Foi utilizada a óptica de cristal aberto, fazendo a varredura com a variação do ângulo “ $\omega$ ” e mantendo-se fixo o “ $\theta$ ”.

### **3.6 Microscopia ótica**

Por microscopia ótica (MO) com luz polarizada é possível obter informações na distribuição espacial das tensões internas do cristal por padrões de birrefringência de imagem [75] para o diamante monocristalino. Foi utilizado um microscópio ótico da marca Zeiss modelo axioimager-A2m com sistema de luz polarizada e captação de imagem acoplado.



## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste tópico, são apresentadas as descrições dos materiais e a metodologia utilizada para os estudos de deposições e caracterizações dos filmes de diamante poli e monocristalino. Foram depositados sobre substratos de silício o MCD e sobre sementes de diamante CVD monocristalinas o homoepitaxial. Este Capítulo obedece a uma ordem cronológica de acordo ao desenvolvimento do trabalho.

Foi realizada uma caracterização do sistema MWPACVD antes da deposição dos filmes de diamante CVD. Isso levou um estudo de acordo com as necessidades de dissipação térmica entre a semente e o porta-substrato o que envolveu a fabricação de vários tipos deles. Assim, foram testados unicamente para a deposição do diamante héteroepitaxial com o objetivo de obter-se resultados favoráveis relacionados à qualidade do filme ligada a temperatura do substrato, e devido ao elevado custo que demanda as sementes de diamante monocristalinas.

Desta forma, este Capítulo está estruturado na preparação dos substratos, características do reator via MWPACVD e, por conseguinte, o desenvolvimento da parte principal do trabalho subdividido na deposição do MCD e o no crescimento do SCD. Finalmente, relata-se como foi o processo das caracterizações dos substratos e filmes de diamante CVD poli e monocristalino.

### **4.1 Preparação do substrato de silício**

O material utilizado como substrato para a deposição dos filmes MCD foi silício monocristalino com uma face polida e de espessura 0,3 mm. Estes foram cortados placas em 3x3 mm<sup>2</sup>, com o objetivo de testar experimentalmente a geometria das sementes (substratos) de diamante para a deposição do SCD e também determinar a taxa de crescimento dos filmes em função da pressão da câmara e potência da fonte aplicada.

#### **4.1.1 Limpeza química**

As amostras de silício passaram por um estrito processo de limpeza com desengordurante diluído (10%) em banho no ultrassom por 8 minutos, em seguida, foram colocadas em *tinner* por mais 8 minutos, posteriormente, em álcool isopropílico por 8 minutos e finalmente foram submergidas em água DI até o processo de semeadura. A limpeza das

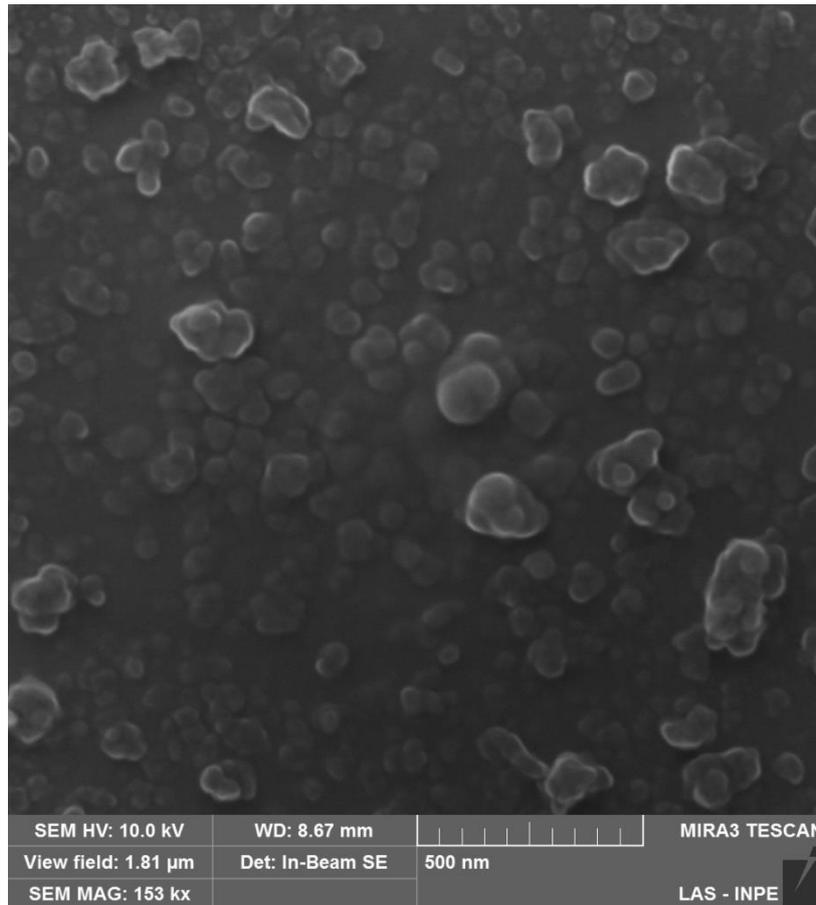
amostras foi realizada para a remoção da gordura, poeiras e óxidos presentes na superfície de crescimento.

#### 4.1.2 Processo sementeira dos substratos

Antes do processo de deposição do MCD, é realizado um processo de sementeira com o objetivo de melhorar a taxa de nucleação e o crescimento dos filmes de diamante CVD. As nanopartículas de diamante obtidas por detonação com tamanho de partícula de aproximadamente 4 nm, devem localizar-se entre as cavidades da rugosidade e distribuir-se de forma homogênea pela superfície do substrato, proporcionando uma alta densidade de nucleação ( $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) como é mostrado na Figura 4.1 [31]. Estas nanopartículas estão contidas em uma solução coloidal de pó de diamante em um meio altamente polar, mas apresenta aglomerados de nanopartículas chegando a 1  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. Porém, é necessário a agitação em ultrassom de ponta de alta potência por 30 minutos antes de começar o processo de sementeira.

O processo de sementeira ocorre da seguinte forma. Em primeiro lugar foi utilizado o método ESND (*do inglês, Electrostatic Self-Assembly Seeding of Nanocrystalline Diamond*), que consiste em uma solução polimérica de funcionalização da superfície que porta uma carga oposta à solução coloidal onde estão contidas as nanopartículas de diamante, aumentando a homogeneidade e dispersão destas sobre a superfície do substrato. Nesta solução polimérica de caráter catiônico, conhecida como PDDA (*do inglês, poly(diallyldimethylammonium chloride)*), são imersos os substratos de silício por 30 minutos [89], para garantir uma funcionalização eficiente. Depois é submerso em uma solução aniônica de nanopartículas de diamante PSS (*do inglês, poly sodium styrenesulfonate*) por mais 30 minutos. Foram lavados os substratos em água DI após cada etapa para remover o excesso de polímero e PSS. Finalmente são secados ao Ar livre.

Figura 4.1 - Micrografia da sementeura com nanopartículas de diamante 4 nm aproximadamente.



Fonte: Produção pelo autor.

## 4.2 Preparação do substrato de diamante CVD monocristalino

O substrato usado para nosso trabalho encontra-se quase pronto para começar. Partindo da semente cortada e polida em duas fases paralelas, em particular, foram realizados uma adequação da superfície de deposição mediante uma limpeza química e um posterior tratamento com plasma de hidrogênio.

### 4.2.1 Limpeza química

A amostra é um monocristal de diamante via CVD com as seguintes características, uma área de deposição de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  e 0,3 mm de espessura, rugosidade Ra na faixa de 0,2 - 2,12 nm. Em seguida, foi colocada em banho de ultrassom com acetona, álcool isopropílico e água DI por 20 minutos para cada etapa. A limpeza foi realizada para a remoção de qualquer contaminante que possa interferir no processo de nucleação homo-

epitaxial do SCD. Este processo de limpeza se deu também para o substrato de diamante natural.

#### **4.2.2 Tratamento por plasma de hidrogênio**

Por último, o substrato é levado à câmara, que alcança uma pressão residual de  $2,0 \times 10^{-2}$  Torr, onde realiza-se um tratamento pelo bombardeamento iônico removendo átomos de carbono de hibridização  $sp^2$  provenientes das etapas de polimento, contaminantes e qualquer dano na superfície do diamante, numa pressão de 200 Torr e acima de 800 °C, condições próximas de crescimento, por um tempo de 30 minutos. Esta descarga do plasma de micro-ondas unicamente com hidrogênio é aplicada para uniformizar a funcionalização das superfícies, o que permite uma corrosão localizada no plano (400), obtendo-se uma rugosidade  $Ra < 5$  nm [16,68]. Porém, minimiza-se a ligeira inclinação entre o filme epitaxial e os planos reticulares do substrato causados pela rugosidade, defeitos e deslocamentos, que podem afetar o processo de nucleação inicial do SCD [40].

#### **4.3 Características do reator de deposição**

O sistema é alimentado por uma fonte de 6 kV de micro-ondas e um gerador de 2,45 GHz, via guias de ondas com controle de potência incidente e refletida, estas micro-ondas passam através de uma janela de quartzo fundido ultrapuro, refrigerada por ar comprimido (80 psi) ao interior da região de descarga mostrado na Figura 4.2. Este sistema compreende de uma câmara de vácuo cilíndrica de aço inox, que é uma cavidade ressonante para garantir a descarga via plasma de micro-ondas na região central de tal forma para evitar vazamentos de radiação.

No interior da câmara do reator são alimentados reagentes gasosos altamente puros e portadores de carbono ( $H_2/CH_4$ ; na relação 98:2) provenientes de recipientes separados, após da passagem pelos controladores de fluxo digitais da marca MKS, é feita a mistura, o  $H_2$  é o gás de arraste do  $CH_4$ . Desta forma os micro-ondas ionizam a mistura gasosa altamente reativa gerando a descarga de plasma sobre o porta-substrato, por conseguinte, precisa ser refrigerado por água de forma homogênea, ao igual as paredes da câmara e todos os componentes.

Figura 4.2 - Diagrama do sistema MWPACVD

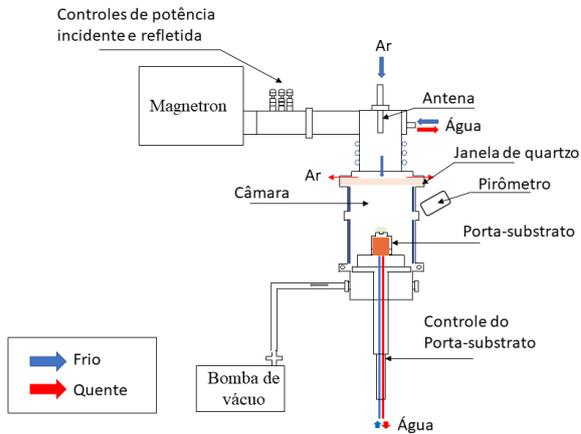


Figura 4.3 - Sistema MWPACVD atual.



Fonte: Produção do autor.

O sistema de vácuo corresponde a uma bomba mecânica de palhetas rotativas, marca Edwards, a qual realiza um vácuo médio de aproximadamente  $2,0 \times 10^{-2}$  Torr. Medidores de pressão parcial de baixo vácuo tipo *Pirani* e membrana capacitiva, estão acoplados à entrada da bomba e à câmara, os quais permitem controlar os fluxos dos componentes gasosos, respectivamente.

O controle da temperatura é feito com um pirômetro óptico infravermelho de duas cores (*LASCON pyrometer*) no intervalo de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  com precisão de  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Na Figura 4.3 mostra-se o sistema de deposição via MWPACVD funcionando, o qual foi utilizado para a deposição de filmes de diamante CVD.

#### 4.4 Procedimento de deposição

O processo de deposição de diamante CVD está dividido em duas fases, sendo uma primeira a deposição de diamante policristalino sobre substratos de silício ( $3 \times 3\text{ mm}^2$ ) devidamente condicionada a superfície de semeadura, na faixa de 2,4 - 4,2 kW e pressão entre 100 – 200 Torr. Uma segunda etapa, foi a deposição de diamante SCD sobre o substrato monocristalino CVD  $3 \times 3 \times 0,3\text{ mm}^3$  em alta pressão 170 Torr e potência na faixa de 2,4 - 3,0 kW. Para a deposição dos filmes de diamante CVD poli e monocristalino foi utilizada a técnica descarga por micro-ondas, MWPACVD em 2,45 GHz de alta potência (6 kW). Foram feitas várias purgas com gás de hidrogênio na linha de alimentação e câmara, minimizando a presença de contaminantes para todos os experimentos realizados.

Manteve-se fixos os parâmetros do fluxo de gases em 200 sccm e a composição da mistura gasosa foi de 2% de CH<sub>4</sub>, para o desenvolvimento deste trabalho.

#### 4.4.1 Deposição de diamante CVD policristalino

Os experimentos estão classificados em três grupos mostrados na Tabela 4.1, para uma faixa de potência de 2,4 – 4,2 kW e pressão de 100 – 200 Torr. A faixa de potência foi escolhida devido às limitações de nosso equipamento, que foi operado até 70% da potência total (6 kW), o qual permitiu a entrega de 4,2 kW de potência. Além disso, a escolha desses parâmetros foi devido às condições já reportadas na literatura sobre o aumento da taxa de crescimento a relacionar-se com o incremento da densidade de átomos de hidrogênio, ou seja, aumentando a densidade de descarga do plasma. Também, consegue-se com o aumento simultâneo da pressão, porém, a pressão esteve limitada à potência subministrada e se procurou manter um plasma uniforme no visual. De acordo com as diferentes condições de pressão e potência da fonte, foi avaliado a distribuição do plasma, qualidade do diamante, temperatura do substrato e homogeneidade da microestrutura do MCD.

Tabela 4.1. Parâmetros de deposição de diamante CVD policristalino com variação de potência incidente e pressão.

	Experimento	Pressão (Torr)	Temperatura (°C)	Potência (kW)	Tempo (min)
Grupo 1	A1	100	594,5±11,2	2,4	135
	B1	100	631,8±12,7	3,0	135
	C1	100	696,2±8,5	3,6	135
	D1	100	703,5±10,0	4,2	135
Grupo 2	A2	150	625,9±13,5	2,4	135
	B2	150	716,5±10	3,0	135
	C2	150	807,3±7,4	3,6	135
	D2	150	834,8±14,7	4,2	135
Grupo 3	A3	200	666,6±15,6	2,4	135
	B3	200	759,1±5,7	3,0	135
	C3	200	848,1±9,3	3,6	135
	D3	200	946,3±3	4,2	135

Fonte: Produção do autor.

Por outro lado, foi depositado MCD fazendo uso das melhores condições de crescimento e avaliando os mesmos parâmetros anteriores, só que para uma maior área de deposição

correspondente a  $7,07 \text{ cm}^2$  sobre substratos de silício com *seeding* de  $5 \times 5 \times 0,3 \text{ mm}^3$  para um tempo de deposição de 135 min.

#### **4.4.2 Deposição de diamante CVD monocristalino**

As condições de deposição do MCD foram devidamente estudadas quanto à distribuição do plasma, qualidade do filme, temperatura do substrato, morfologia da microestrutura e etc. Desta forma, permitiu-se determinar os possíveis parâmetros favoráveis para o cultivo do diamante CVD monocristalino. Em primeiro lugar, foi realizado uma deposição no ambiente propício para o crescimento no plano (400) sobre um monocristal de diamante natural. Finalmente, o SCD foi crescido sobre o substrato de diamante CVD como foi mencionado em reiteradas ocasiões.

O crescimento do monocristal foi realizado em cinco etapas, divididas em três períodos: 12 h (as primeiras três etapas), 10 h e 16 h. A escolha desses períodos de tempo esteve limitada pela duração de deposição e a instabilidade do sistema para longos tempos de deposição. A interferência dos filmes de diamante policristalino crescidos no porta-substrato foi um deles, o que favorece a formação de pontos quentes. Para as etapas de 10 h e 16 h, esteve limitado devido à elevada taxa de crescimento do monocristal, sobressaindo da cavidade o substrato e penetrando no plasma. Ou seja, concentrado micro-ondas nas arestas causando um aumento considerável da temperatura (superior a  $990 \text{ }^\circ\text{C}$ ) devido à exposição direta do substrato aos campos elétricos da descarga. Nesta etapa foi finalizada pelas considerações relatadas anteriormente o que favorecia um maior crescimento de diamante policristalino nas bordas do cristal e a possível deposição de grafite pela formação de pontos quentes.

#### **4.5 Caracterização dos filmes**

Após da deposição do diamante CVD poli e monocristalino, foram realizadas caracterizações morfológicas, cristalinas e estruturais dos filmes.

##### **4.5.1 Morfologia da superfície**

As caracterizações morfológicas da superfície, foram realizadas utilizando dois microscópios. Em primeiro lugar para o MCD, foram realizadas estas caracterizações analisando quatro pontos de cada amostra e foi utilizado o microscópio SEM-FEG da

marca Tescan – Mira 3 pertencente ao LABAS-INPE. Por não ser condutor, para o SCD foi utilizado um microscópio óptico da marca Zeiss modelo axioimager A2m com sistema de luz polarizada e captação de imagem acoplado, instalado no prédio da divisão de materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE-AMR) – DCTA.

Para a obtenção das medidas de rugosidade do substrato CVD e filme monocristalino, foram realizadas duas medidas da rugosidade aritmética média ( $R_a$ ) de cada amostra, utilizando o equipamento AFM Veeco NanoScope V no modo contato. O equipamento encontra-se também instalado no LABAS-INPE.

#### 4.5.2 Caracterização cristalina e estrutural

A estrutura dos filmes de diamante MCD e SCD foram avaliados por espectroscopia de espalhamento Raman. Os espectros foram obtidos utilizando o Espectrômetro Raman LabRAM Horiban Evolution, 514 nm de comprimento de onda do laser, tempo de aquisição de dados de 20 segundos, com 3 acumulações para cada espectro e para cada amostra foram realizados quatro espectros em regiões diferentes. O equipamento Horiba Scientific, pertencente ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LABAS do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE

Tabela 4.2. Parâmetros da análise por HRXRD para o SCD.

Parâmetros	Valores	
	Substrato	Filme
Plano de difração	004	004
Comprimento de onda	1,54056 nm	1,54056 nm
kV	40	40
mA	30	30
Ômega ( $\omega$ )	60,401	60,791
$2\theta$	119,8758	119,8758
Ângulo varredura	0,3992	0,3992
Time per step	1	1

Fonte: Produção do autor.

Por difração de Raio-X com a configuração da óptica Bragg-Brentano, foi utilizada para identificar a orientação cristalina para os filmes de diamante poli e monocristalino. Os difratogramas desta dissertação foram obtidos com ajuda de um difratômetro da marca PANalytical, da série X'PertPRO localizado no LABAS/INPE. Especificamente para o

SCD foi avaliada a qualidade cristalina por difração de Raio-X de alta resolução pela metodologia *Rocking Curve*, os a parâmetros utilizados se mostram na Tabela 4-2. Para estas análises foi utilizado o difratômetro de raios-X de alta resolução Philips X'Pert MRD pertencente também ao LABAS-INPE.

Adicionalmente, foi realizado o FTIR para o SCD, análise para identificação de impurezas de nitrogênio. Os espectros foram coletados com uma resolução de  $1\text{ cm}^{-1}$  e depois foram normalizados baseados na altura da absorção dos dois fônons do diamante. Para a obtenção dos espectros de FTIR utilizou-se o equipamento FT-IR/NIR Spectrometer Frotier, da Perkin Elmer instalado nos prédios do Laboratório de Integração e Testes, LIT – INPE.



## 5 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA

A obtenção de filmes de diamante CVD de alta qualidade utilizou plasma via micro-ondas, como já citado anteriormente, além das vantagens que este sistema apresenta. Estas características importantes o diferenciam das outras técnicas via CVD e torna possível a deposição em grandes áreas, ideal para o crescimento de monocristais de diamante de alta qualidade.

A princípio, foi instalado o sistema de alimentação dos gases precursores com tubulação de cobre e aço inox, sistema de válvulas manuais e solenoides, fluxos mássicos da marca MKS, de igual forma, foram calibrados mediante o bolhômetro. Adicionalmente, foi instalado e configurado na faixa de 300 – 1300 °C o medidor e controlador de temperatura, um pirômetro ótico infravermelho de duas cores de alta resolução (0,1 °C). Na Figura 5.1 mostra o sistema MWPACVD com algumas modificações feitas.

Figura 5.1 - Sistema de deposição MWPACVD com algumas reformas.



Fonte: Produção do autor.

Por outro lado, a caracterização do sistema foi realizada em aspectos técnicos relacionados ao sistema de refrigeração, dissipação térmica e parâmetros de crescimento. Foi instalado um sistema de recirculação da água de resfriamento exclusivamente para o

sistema MWPACVD, formado por uma torre de resfriamento equipada por uma bomba centrífuga de 1,5 CV, que garante a vazão necessária de aproximadamente 30 l/min (1,8 m<sup>3</sup>/h) a 30 m.c.a. e temperatura máxima de 25 °C para todo o sistema. O magnetron, fonte, câmara e porta substrato encontram-se ligados em paralelo, de tal forma que seus fluxos, de acordo a sua necessidade, são os seguintes: 10, 8, 12 e 2 l/min, respectivamente.

De esta forma, garante-se o fluxo e a pressão nominal da água refrigerada de acordo ao fabricante do magnetron e a fonte, ainda, foi ajustado o diâmetro da tubulação para cada um dos componentes de acordo a vazão necessária. Além disso, o sistema de resfriamento por água foi ligado em paralelo tanto a água de entrada como a saída da rede do INPE para eventuais quedas de energia, garantindo um ótimo resfriamento dos componentes delicados do sistema (magnetron e fonte).

Adicionalmente, foi instalada uma linha de ar comprimido da rede do INPE com dois filtros para óleo e água em série, com o fim de manter-se refrigerada a janela de quartzo fundido que permite o passo dos micro-ondas.

## **5.1 Obtenção do plasma**

Como já foi citado, o plasma é obtido através de uma descarga sustentada em gás pelo campo eletromagnético. Com ação da fonte de micro-ondas na mínima potência do gerador, cerca de 600 W, foi realizada a primeira tentativa de se obter plasma com o gás hidrogênio, usando um fluxo de 100 sccm e 10,5 Torr de pressão, onde se conseguiu manter o plasma sobre a área de deposição. Movendo-se o eixo do porta-substrato na vertical a cavidade ressonante é alterada, isto quer dizer que a geometria da bola de plasma é modificada, em algumas ocasiões é achatada na parte de cima. Além disso, o plasma pode-se formar em uma região diferente da área de deposição, por exemplo, na junção da janela de quartzo com a flange da câmara, sendo necessário modificar o modo de oscilação que pode ser por aumento gradual da pressão.

Devido ao baixo potencial de ionização do gás hidrogênio, foi observado que o plasma cobre toda a região de deposição. Com esta, relativamente, baixa potência (600 W) e pressão (10 Torr), foi possível determinar e gerar ajustes dos primeiros parâmetros do posicionamento do porta-substrato.

Em seguida, realizou-se uma experiência unicamente com o hidrogênio para estudar o comportamento do plasma em pressões maiores, de igual maneira para potências mais altas. Observou-se que a pressão deve-se aumentar de forma gradual junto com a potência, evitando o deslocamento do plasma da região central e o possível aumento na potência refletida, que também, precisa ser ajustada uma vez que o sistema está operando nos parâmetros fixados. O anterior também pode levar a interromper a descarga de plasma em eventuais ocasiões quando não é feito o ajuste correto da potência refletida na hora de estabilizar o sistema para a pressão e/ou potência desejados.

## **5.2 Relação entre as potências incidente e refletida**

Observaram-se com esses experimentos, para algumas faixas de potência incidente e pressões elevadas, que a potência refletida tendia aumentar consideravelmente onde foi reduzida com os parafusos de sintonia, chegando a ser de 0%, sendo que em outras vezes não foi maior de 0,2% (12 W). Desta forma, supõe-se que o reator operou de forma eficiente neste sentido, mas também, estima-se que teve perdas da potência incidente. Em termos de potência perdida, representa as micro-ondas absorvidos pelas paredes condutoras e pelos materiais dielétricos entre o plano de entrada e região de descarga [18].

As duas principais perdas de energia dos micro-ondas correspondem no primeiro lugar à energia não utilizada e perdida, isto é, potência refletida, que é absorvida de volta no sistema coletor e perdas de energia no metal. Esta pode-se dar pelo aquecimento das paredes internas da câmara e em qualquer material dielétrico durante o recorrido das micro-ondas, como também, possíveis vazamentos de micro-ondas.

Em geral a potência absorvida está definida pela potência incidente menos a potência refletida e potência perdida, que pode ser calculada pela fórmula mencionada no trabalho de LU et al., 2013. Em outras palavras, para um sistema via MWPACVD projetado e operado de forma ideal, há pouca ou nenhuma potência refletida e perdas nas paredes ôhmicas e dielétrica dentro da rede de acoplamento de micro-ondas é mínima. Nessas condições, a eficiência do acoplamento de micro-ondas é muito alta, assim, permite-se o aproveita máximo da energia.

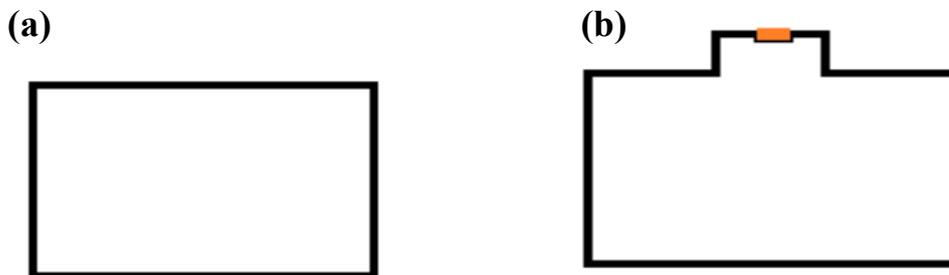
### 5.3 Tipos de porta-substratos

A dissipação térmica entre a semente e o porta-substrato, foi umas das maiores dificuldades encontradas, o que levou a fabricação e teste de vários porta-substratos para operar o sistema acima de 3 kW e 150 Torr de pressão. O que permitiu, estudar amplamente o sistema de vácuo e geração do plasma sobre diferentes superfícies de deposição com uniformidade no visual.

O porta-substrato corresponde a um conjunto de peças que garante as condições de crescimento estáveis do início ao fim do processo de deposição do SCD, porém, ainda se apresentam desafios, de modo que neste trabalho foi modificada a área de deposição redesenhando-o. Foram feitos vários testes com diferentes geometrias e materiais, tais como: grafite, nióbio e finalmente molibdênio, desta forma, foram projetados de acordo às necessidades de dissipação térmica, minimizando efeitos de contaminação devido aos efeitos de “*sputtering*” (ver anexos A diferentes tipos de porta-substratos).

Geometrias do porta-substrato aberto e fechado ou de cavidade foram projetadas, ver Figura 5.2 (a-b). No primeiro, nota-se uma maior preferência de crescimento do diamante na borda do silício Figura 5.3 e formação de pontos quentes Figura 5.5. Esses inconvenientes foram solucionados satisfatoriamente com a projeção de um segundo modelo (Figura 5.2b), aumentado a expectativa dos parâmetros favoráveis para a deposição do SCD, sem a formação do aro de diamante policristalino como foi realizado com sucesso para a deposição do MCD (Figura 5.4) [47].

Figura 5.2 - Esquema do porta-substrato em molibdênio. (a) Porta-substrato aberto e (b) porta-substrato fechado ou de cavidade.



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.3 - Crescimento preferencial de diamante CVD na borda do silício.

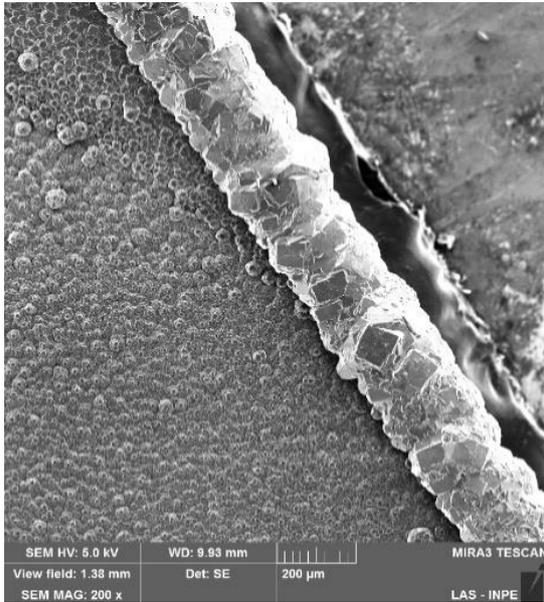
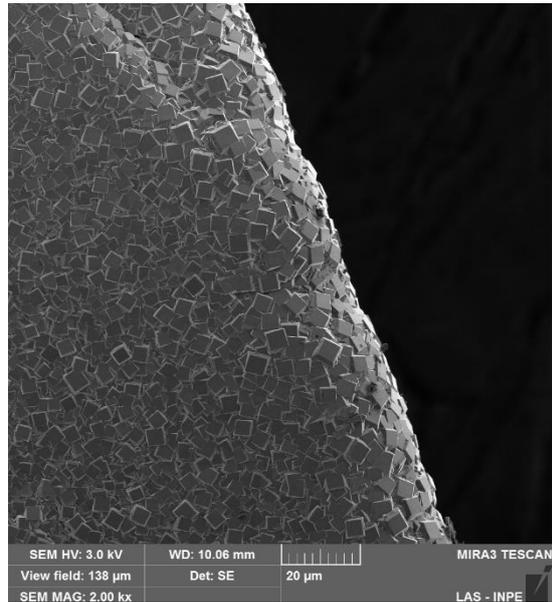


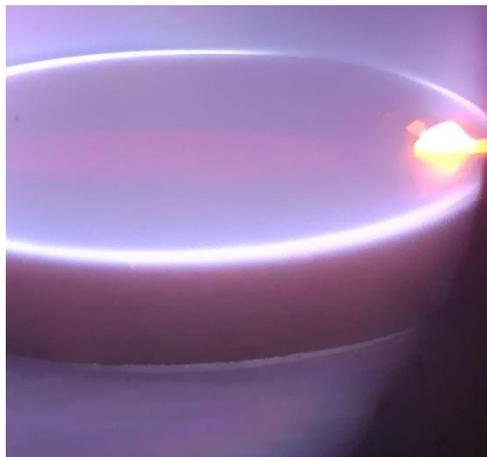
Figura 5.4 - Crescimento uniforme de diamante policristalino na borda da amostra.



Fonte: Produção do autor.

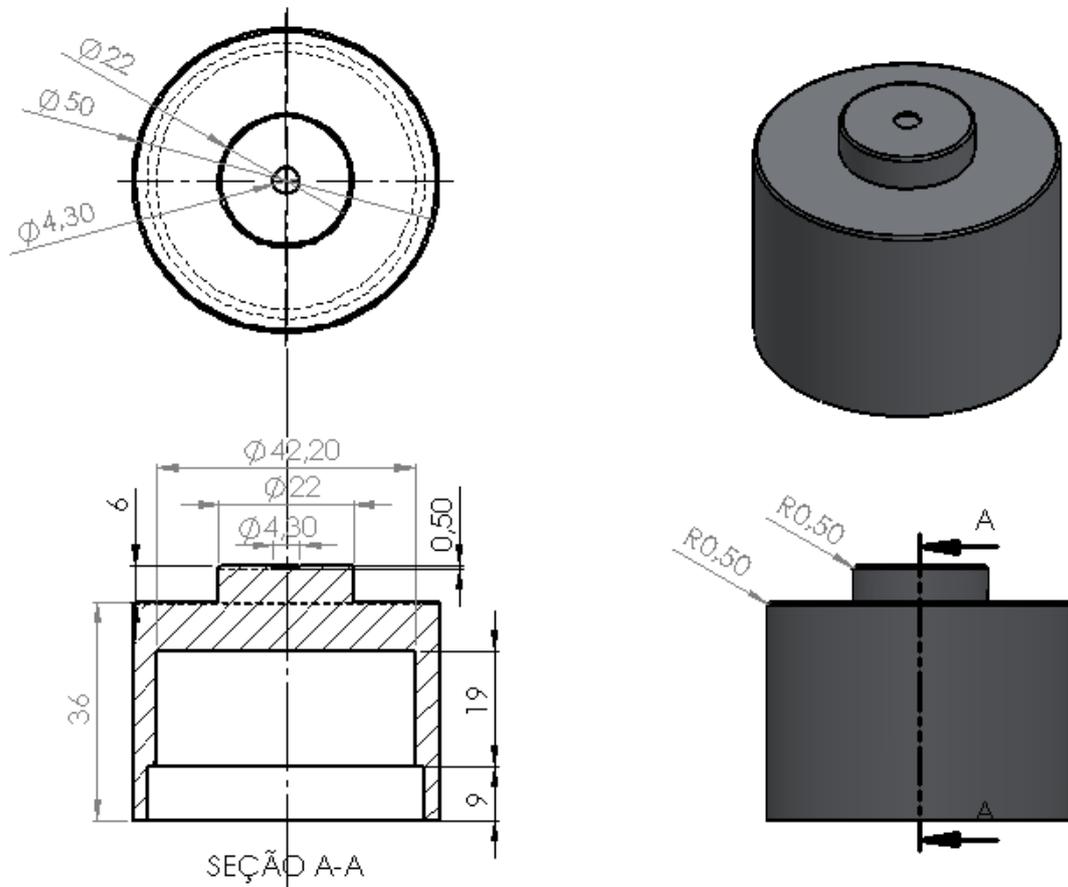
Efetivamente, os porta-substratos em molibdênio mostrados nas Figura 5.6 Figura 5.7, demonstraram bons resultados para a transferência de calor por sua condutividade térmica de 138 W/mK, três vezes maior que do nióbio, entre a semente de diamante e o sistema de arrefecimento por água. Desta forma conseguiu-se uma melhor distribuição de calor e uma maior área de deposição de diamante, que ainda precisa ser otimizada para maiores superfícies de deposição [60].

Figura 5.5 - Formação de um ponto quente em porta-substrato aberto



Fonte: Produção do autor

Figura 5.6 - Esquema do porta-substrato para uma área de deposição de 3,8 cm<sup>2</sup> de deposição para o sistema MWPACVD (porta-substrato A). Cotas em mm.

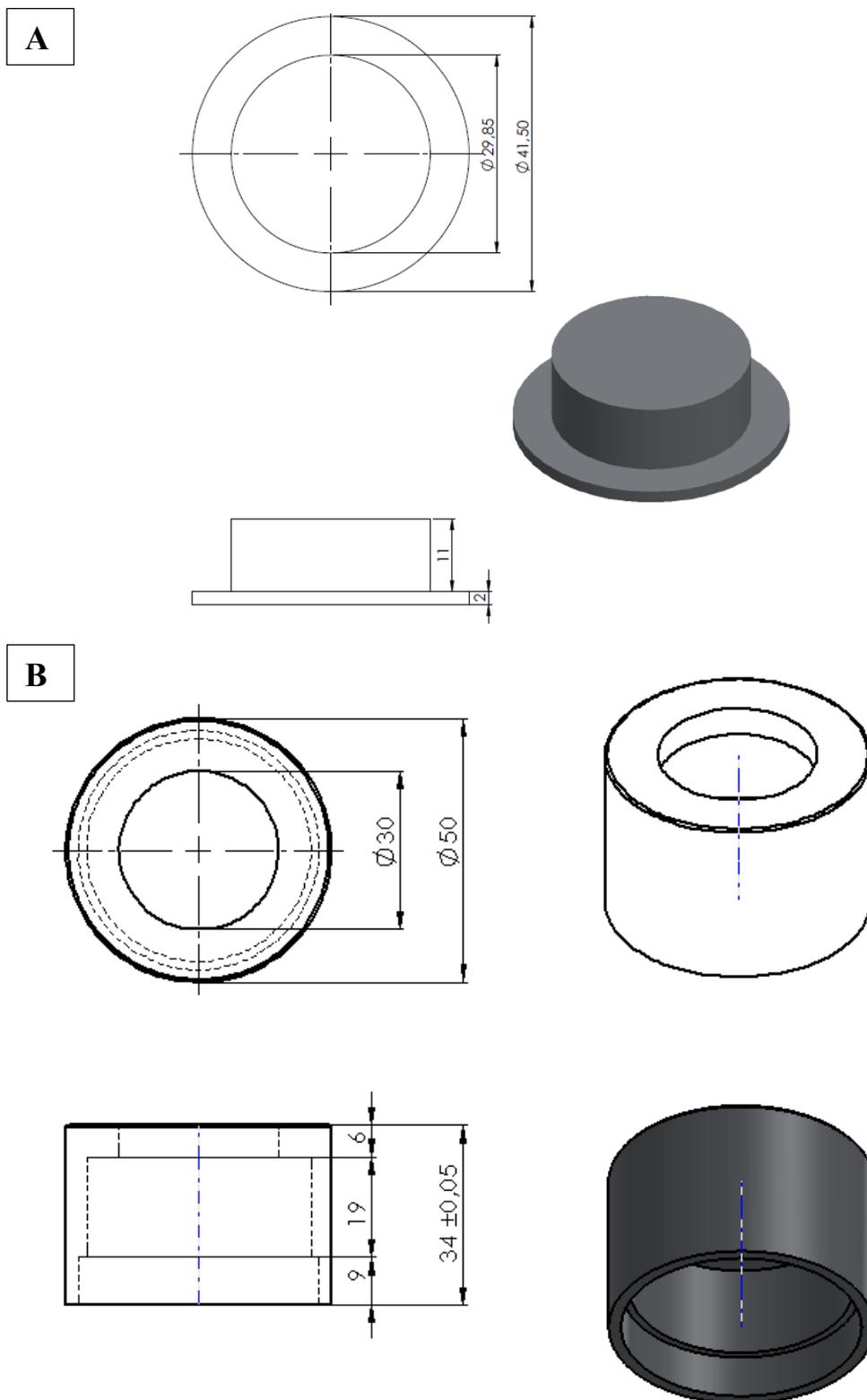


Fonte: Produção do autor.

Além disso, para a peça da Figura 5.6, foi feita uma cavidade no centro, o que permite a posição de uma semente de  $3 \times 3 \times 0,3 \text{ mm}^3$ . Para este fim, foram depositados filmes de diamante MCD em *wafers* de silício monocristalino com uma prévia semente com nanopartículas de diamante. Desta forma, permitiu-se estudar o comportamento de uma semente de diamante CVD, com a geometria dita acima, estudando a uniformidade e qualidade da estrutura cristalina.

Efetivamente, com o desenvolvimento do porta-substrato de cavidade conseguiu-se um avanço significativo, sendo possível obter uma deposição uniforme de diamante policristalino sobre toda a área do silício em pressões acima de 100 Torr e sem o crescimento preferencial na borda do silício (Figura 5.4). O que levou a usar este protótipo para o crescimento do SCD (Figura 5.6), denominado porta-substrato A.

Figura 5.7 - Esquema do porta-substrato para uma área de deposição de  $7,07 \text{ cm}^2$  para o sistema MWPACVD (Porta-substrato B). (a) região de deposição. (b) área de resfriamento. Cotas em mm.



Fonte: Produção do autor.

Enquanto o porta-substrato da Figura 5.7 (a-b), denominado porta-substrato B, foi projetado para um estudo em escala, estima-se o crescimento de máximo 20 amostras do SCD simultâneas ( $3 \times 3 \text{ mm}^2$ ) aproximadamente, em uma área de deposição uniforme aproximada de  $7 \text{ cm}^2$  (Figura 5.7 a). Este porta-substrato está conformado por duas peças uma móvel Figura 5.7(a) e uma fixa Figura 5.7(b), o que permite regular a cavidade ressonante, de modo que concentra a bola de plasma no centro da área de deposição e porém permite o ajuste da temperatura com a movimentação do êmbolo do porta-substrato.

#### **5.4 Parâmetros de funcionamento do sistema via MWPACVD**

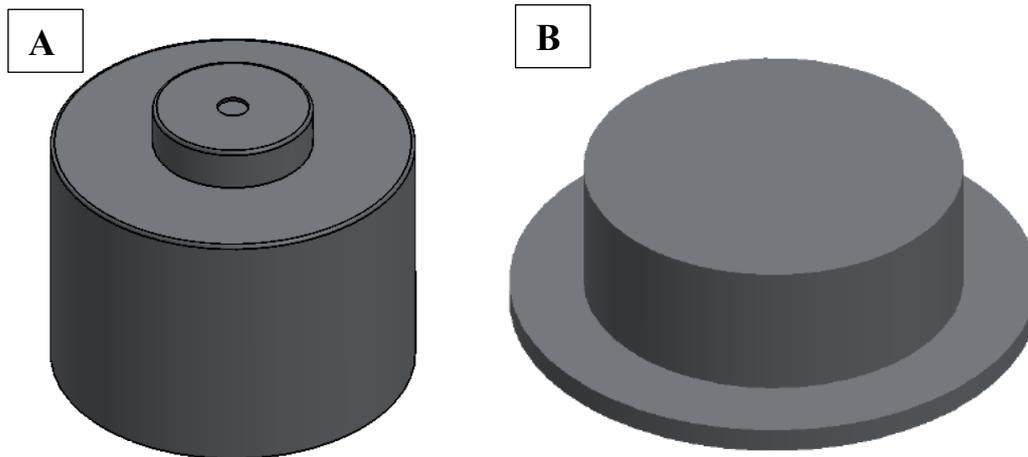
A importância de revelar os melhores parâmetros de funcionamento do reator via micro-ondas está diretamente relacionada com a obtenção do plasma na área de deposição, inclusive a geração desse plasma com a maior densidade possível. O porta-substrato também é uma peça crucial nesses aspectos. A caracterização do sistema foi feita unicamente com plasma de hidrogênio, subministrado no interior da câmara com um fluxo de 196 sccm.

##### **5.4.1 Área de deposição**

A formação da bola de plasma nas melhores condições possíveis pode se entender como um caminho para se obter uma maior área de crescimento do diamante CVD. A dependência dessa área de deposição está em função da potência incidente de micro-ondas, pressão e geometria do porta-substrato. Durante o desenvolvimento deste trabalho foram feitos vários experimentos conseguindo duas áreas de deposição favoráveis de  $3,8 \text{ cm}^2$  e  $7,07 \text{ cm}^2$  para o crescimento de diamante CVD (Figura 5.8). A primeira permite a deposição de uma única semente onde é possível o controle do crescimento preferencial nas bordas até uma espessura aproximada de  $400 \mu\text{m}$  do filme (Figura 5.8 a) e a segunda para uma produção em massa do SCD (Figura 5.8 b).

Também foi observado que em pressões maiores a 200 Torr e potência incidente inferior a 2,4 kW, se consegue condensar a bola de plasma a um diâmetro de poucos mm diminuindo a área de deposição. Enquanto que para pressões e potências altas consegue maior área de deposição, ou seja, maiores densidades de potência.

Figura 5.8 - Áreas de deposição uniforme (a) 3,8 cm<sup>2</sup> e (b) 7,07 cm<sup>2</sup>.



Fonte: Produção do autor.

Desta maneira, a área de deposição uniforme consegue-se com um aumento gradual da pressão e afinado pelo incremento da potência incidente. No nosso sistema foi observado, especificamente, para uma pressão interna próxima a 300 Torr as descargas de micro-ondas se observaram não uniformes e intensas. Isto acontece quando o sistema é operado nestas condições. De acordo com a literatura, as descargas são intensas, semelhantes a um arco que podem-se movimentar pela câmara de descarga à medida que reagem tanto as forças de flutuação quanto a convecção causadas pelo fluxo de gás ao redor e dentro da descarga de gás [59].

#### 5.4.2 Temperatura do porta-substrato

A temperatura do substrato é um parâmetro muito importante, pois interfere diretamente na qualidade do filme de diamante e na taxa de deposição e depende da pressão interna do reator. Como já foi citado, em temperaturas acima de 850 °C são favoráveis para a deposição do SCD, no entanto, em temperaturas inferiores desta obtém-se outras fases de carbono afetando a qualidade e cristalinidade do filme.

Primeiramente foi realizado um estudo da variação da temperatura do substrato em função da potência de micro-ondas incidente (600 W – 3 kW) fixando pressão (20, 50, 100, 150 e 200 Torr), um segundo estudo, foi variando a pressão até próximo a 300 Torr e deixando fixa a potência em 3 kW. Desses dois estudos, observou-se um melhor controle da

temperatura pela potência incidente, da mesma forma com o aumento da pressão a temperatura do substrato se eleva, mas é necessário aumentar em várias ordens de grandeza a pressão para obter um aumento considerável da temperatura. De modo que foi estimado experimental por cada aumento de 1 Torr na pressão se incrementa em 2 °C a temperatura do substrato, aproximadamente.

Algo particular acontece para altas densidade de plasma, onde uma pequena variação da pressão interfere na temperatura. Este comportamento ocorre porque em pressões elevadas (300 Torr) há um aumento da temperatura da fase gasosa, ocasionado pelo aumento da dissociação das moléculas, e desta forma, o caminho médio dos íons e elétrons será menor e a colisão deles com o substrato será bem maior [54].

Desta forma foi caracterizado nosso sistema em aspectos relacionados ao sistema de refrigeração, dissipação térmica e parâmetros de funcionamento do reator MWPACVD, como área de deposição em função da pressão e potência incidente. Por conseguinte, levou-se à seguinte etapa para a deposição de filmes de diamante CVD policristalino para estudo das melhores condições de crescimento do diamante com a preocupação da qualidade e taxas de crescimento.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após apresentar o sistema de deposição e sua caracterização, neste Capítulo se exibem os resultados dos estudos da influência dos parâmetros de deposição na qualidade cristalina, estrutural e taxa de deposição dos filmes de diamante policristalino, utilizando o porta-substrato A. Esse sistema possui uma área de deposição de 3,8 cm<sup>2</sup>. Com os melhores parâmetros obtidos foi realizada a deposição de MCD utilizando o porta-substrato B, que possui uma área de deposição de 7,07 cm<sup>2</sup>, isto para assim estudar a escalabilidade e o crescimento em várias amostras aumentando a área de deposição.

Logo, a deposição do SCD foi realizada utilizando o porta-substrato A, tomando como referência os parâmetros obtidos do estudo do MCD, onde foi avaliada a qualidade estrutural, cristalina, contaminantes e morfologia, assim como a taxa de crescimento. O fluxo dos gases reagentes foi mantido fixo em 200 sccm e com um percentual de 2% de metano, usados como parâmetros de crescimento para um tempo de deposição de 135 minutos para todos os experimentos do MCD e 62 h divididas em etapas para o SCD.

### 6.1 Caracterização do diamante CVD policristalino do porta-substrato A

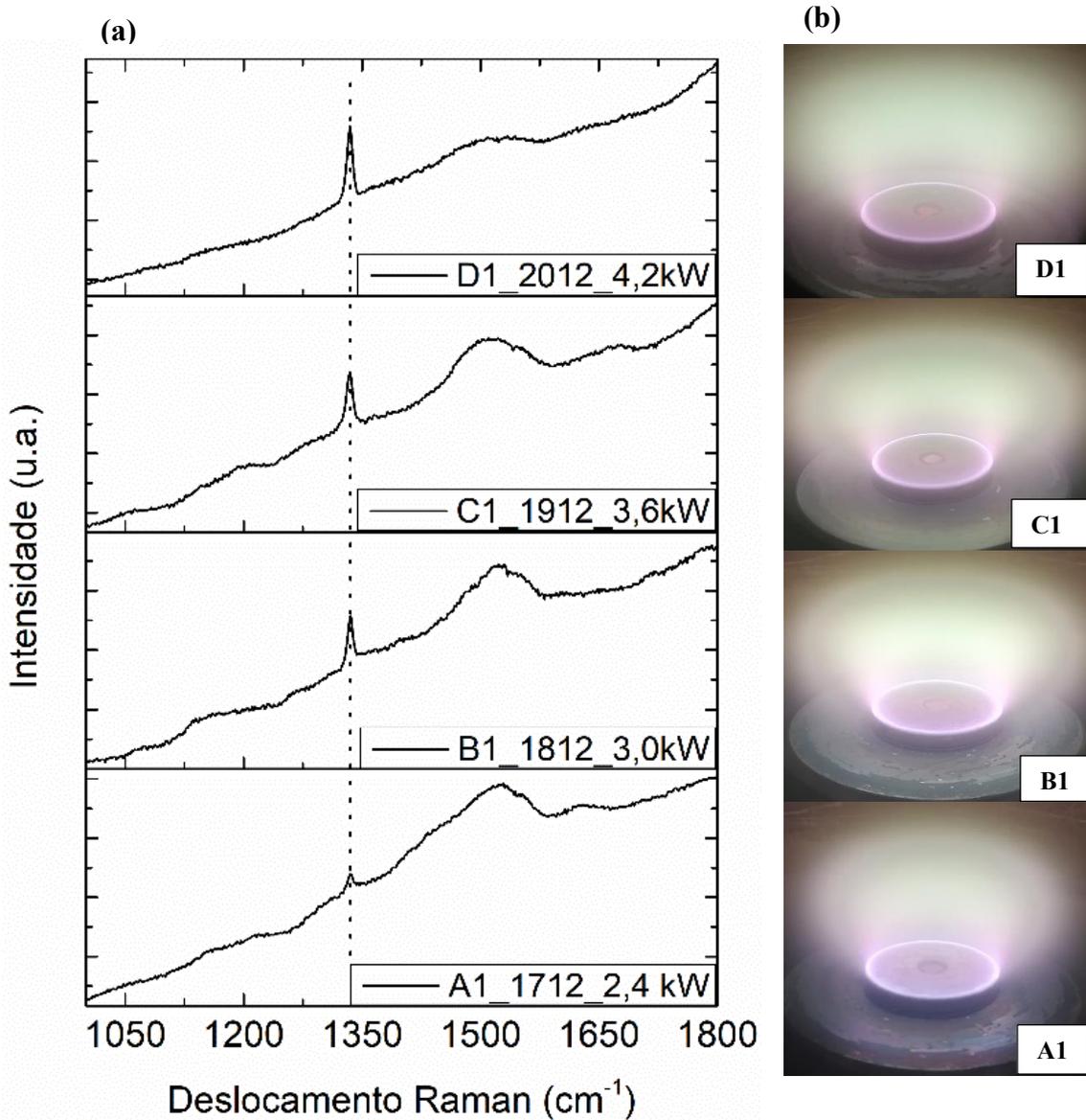
Nesta etapa são apresentados os resultados das caracterizações dos filmes depositados no porta substrato A. Inicialmente foi avaliada a qualidade estrutural e cristalina para o grupo 1, 2 e 3 para 100, 150 e 200 Torr, respectivamente, variando a potência incidente de 2,4 até 4,2 kW com o objetivo de determinar o grau de grafite presente e os planos de crescimento preferencial do filme. Posteriormente, foi estudada a morfologia dos filmes para a validação das melhores condições de deposição.

#### 6.1.1 Caracterização estrutural e cristalina

##### \* Espectroscopia de espalhamento Raman

Em seguida, foi avaliada a pureza dos filmes de diamante policristalino. Na Figura 6.1 mostra-se os espectros Raman dos experimentos do grupo 1, para uma pressão interna fixa em 100 Torr e potência incidente variável de 2,4 até 4,2 kW. Sob estes parâmetros não se observa um crescimento de diamante de boa qualidade, ou seja, nestas condições a pressão teve influência negativa na qualidade do filme promovendo a formação de hibridizações sp<sup>2</sup> em vez de ligações do tipo sp<sup>3</sup>.

Figura 6.1 - Espalhamento Raman para diamante-CVD MCD na faixa de potência 2,4 – 4,2 kW a 100 Torr em (a) e (b) visual da bola de plasma.



Fonte: Produção do autor

Foi identificada a banda D em 1340-1350 cm<sup>-1</sup>, as bandas de transpolyacetileno entre 1430-1470 cm<sup>-1</sup>, possível formação nos limites de grão, e a banda G entre 1520-1580 cm<sup>-1</sup> [90]. Adicionalmente foi identificada em 1500 cm<sup>-1</sup> a banda de não-diamante, além disso, para a amostra A1 que foi a de qualidade inferior, o pico do diamante encontra-se em estado de compressão, deslocado em relação ao do diamante natural 3,4 cm<sup>-1</sup>,

enquanto para a mostra D1 o deslocamento foi de  $2,5 \text{ cm}^{-1}$ , que apresentou um pico definido centrado em  $1334,5 \text{ cm}^{-1}$ .

Além disso, quando foi aumentada a potência incidente em até  $4,2 \text{ kW}$ , se viu uma melhora significativa na diminuição da banda do grafite e incremento na intensidade do pico do diamante, exibido em  $1334,5 \text{ cm}^{-1}$  e FWHM em  $8,5 \text{ cm}^{-1}$  para amostra D1 (Figura 6.1). Isto demonstra que a qualidade da amostra D1 foi superior quando é relativamente comparada com os resultados das amostras A1, B1 e C1.

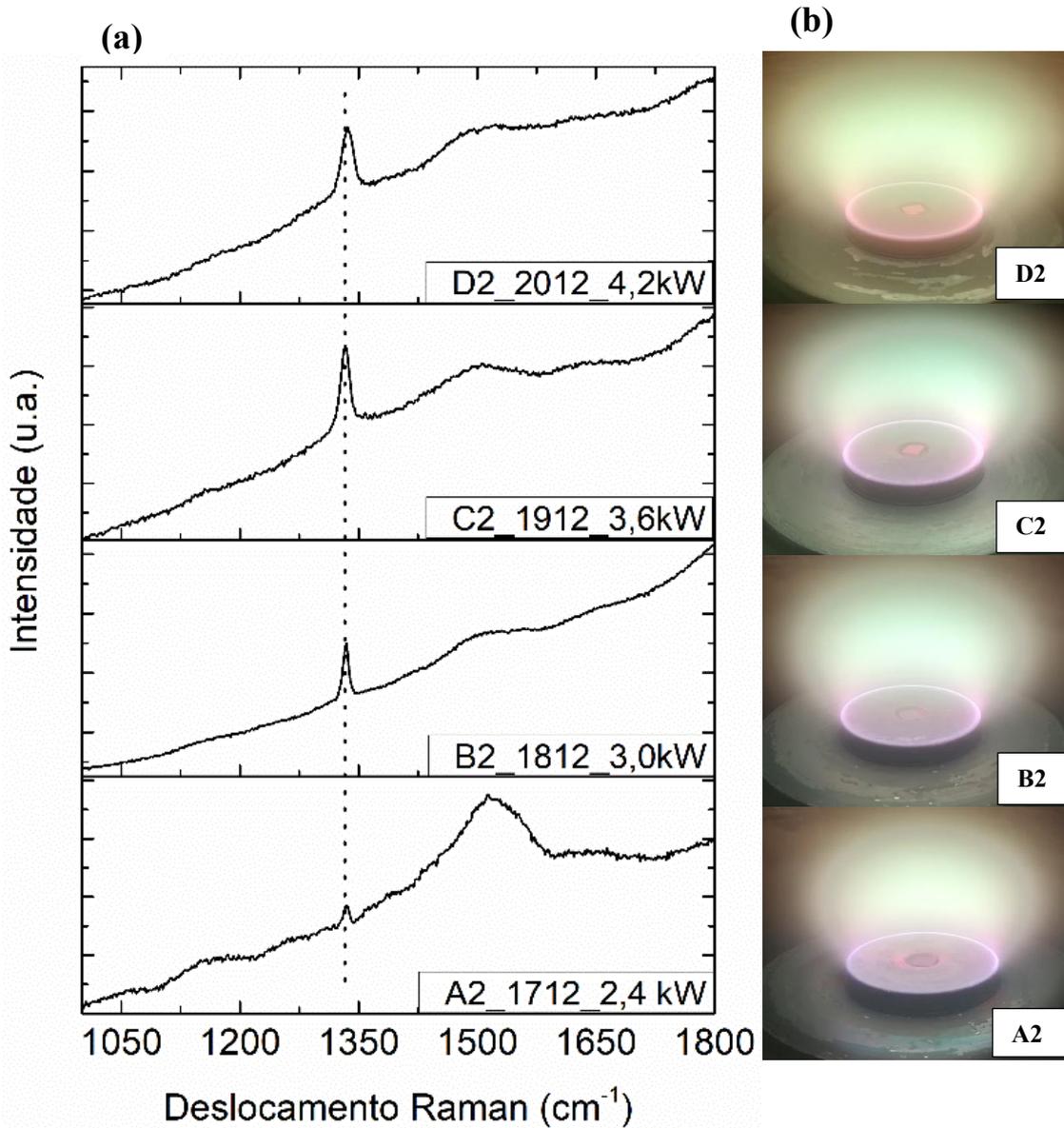
Com relação à evolução do plasma pelo aumento da potência dá para ver, o aumento da intensidade do plasma na série de imagens da Figura 6.1, isto indica que a atividade energética dos elétrons foi incrementada, mas em contrapartida elevou o grau de ionização do gás hidrogênio [91].

Por outro lado, a Figura 6.2 mostra a evolução crescente da qualidade do filme enquanto a pressão foi sendo aumentada para  $150 \text{ Torr}$ . A potência incidente foi mantida constante dentro da mesma faixa para este experimento. Nestas condições o espectro Raman da Figura 6.2, revela a evolução da diminuição da intensidade da banda do grafite e a obtenção de um pico de diamante mais pronunciado, para a amostra A2, B2, C2 e D2, centrado em  $1334 \text{ cm}^{-1}$ , isto para a amostra D2 onde foi obtida a melhor qualidade deste segundo grupo. Adicionalmente, o aumento da FWHM para  $12,93 \text{ cm}^{-1}$ , pode ser explicado pela identificação da banda D em  $1340 \text{ cm}^{-1}$ , transpolyacetyleno em  $1464 \text{ cm}^{-1}$  e não diamante em  $1501 \text{ cm}^{-1}$ . Esses resultados mostram que a estrutura cristalina do diamante ainda encontra-se sob estresse e possui fases carbonosas diferentes do diamante com hibridizações  $sp^3$ . Essa melhora da qualidade cristalina para as amostras B2, C2 e especialmente D2, é devido ao aumento na concentração de hidrogênio atômico estabilizando a fase metaestável do diamante, isto é, perdurando a hibridização  $sp^3$  que evita a grafitização do filme [33,34,56].

Deste modo, era de se esperar o aumento da temperatura, como foi o constatado, especialmente para a amostra D2, que apresentou o valor mais elevado ( $834,31 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Para essas condições, tal como pode-se ver nas imagens da Figura 6.2, é exibida uma coloração verde tênue para a bola de plasma e avermelhada para a amostra D2, o que pode indicar

as características inerentes devido a um novo aumento do potencial de ionização do gás hidrogênio.

Figura 6.2 - Espalhamento Raman para diamante-CVD MCD na faixa de potência 2,4 – 4,2 kW a 150 Torr em (a) e (b) visual da bola de plasma.

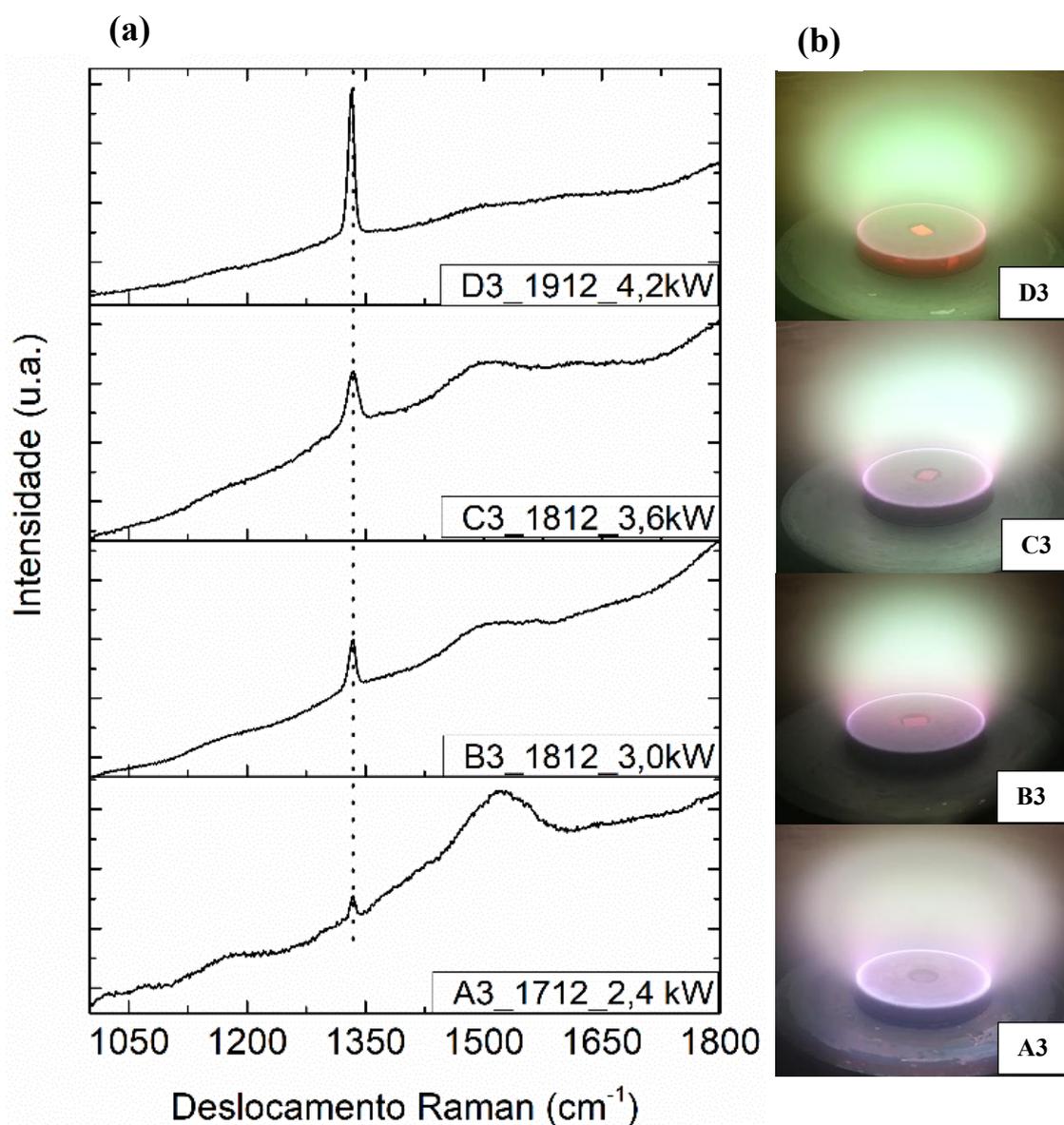


Fonte: Produção do autor.

Por conseguinte, para o terceiro grupo, a pressão foi aumentada para 200 Torr, mantendo-se a potência dos micro-ondas entre 2,4-4,2 kW. O incremento da potência melhorou de forma significativa a qualidade do diamante, obtendo-se um espectro Raman com um pico lorentziano bem definido em 1331,7 cm<sup>-1</sup> e a FWHM em 8,2 cm<sup>-1</sup> para amostra D3 da

Figura 6.3. As amostras B3 e C3 apresentaram quase a mesma intensidade da banda G, situada em  $1550\text{ cm}^{-1}$  comparado com o Raman da Figura 6-2. Portanto, para as amostras B3 e C3 além do grafite foi identificada a banda do não diamante em  $1500\text{ cm}^{-1}$  e a banda D em  $1345\text{ cm}^{-1}$ . Não obstante, para essas duas amostras a FWHM aumentou ficando em torno de  $12\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 6.3 - Espalhamento Raman para o diamante CVD MCD na faixa de potência de 2,4 – 4,2 kW a 200 Torr.



Fonte: Produção do autor.

De forma geral, a amostra D3 foi a de melhor qualidade estrutural quando é comparada com os espectros Raman das amostras B1, C1, D1 e B2, C2, D2 mostrados nas Figura 6.1 e Figura 6.2 respectivamente, analisadas anteriormente.

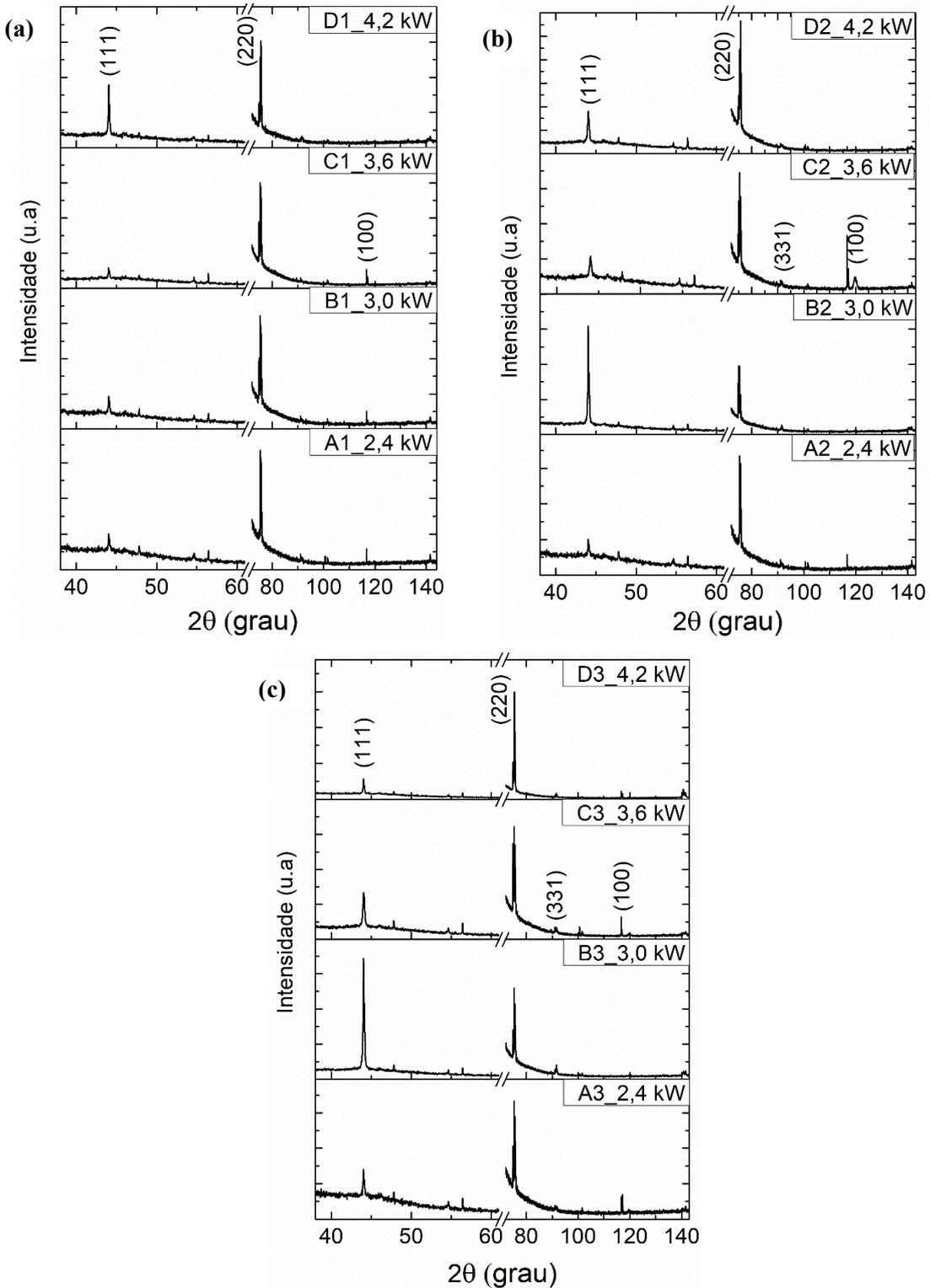
Na Figura 6.3 mostra-se o plasma formado, esse é altamente intenso para as quatro condições de potência incidente, sobretudo, para a D3 onde foi possível obter a maior densidade de potência, ou seja, foram geradas altas quantidades de hidrogênio atômico e de radicais ativos [70]. Os parâmetros adotados para este tipo de experimento foram os mais favoráveis quando é avaliado à qualidade do filme e relacionado a intensa atividade do hidrogênio atômico que reage com radicais portadores de carbono, aumentando assim a espessura das camadas atômicas do diamante.

Logo, para todas as amostras analisadas, Figuras 6.1, 6.2 e 6.3, observou-se a melhora significativa da qualidade do filme com o aumento da potência incidente de micro-ondas, como também, da pressão interna da câmara. De fato, pode-se estimar que as melhores condições que favoreceram a cinética de crescimento do diamante CVD relacionado à qualidade do filme foram com a pressão acima de 150 Torr, potência acima de 3,6 kW e uma temperatura superior a 850 °C. Essas condições permitem estar em uma região metaestável de deposição onde há uma geração maior da quantidade de espécies precursoras para o crescimento, como foi explicado anteriormente. Para todos os espectros Raman observou-se a presença da inclinação do background, que ocorre devido à fotoluminescência da fase do grafite [70,92], mas também, acredita-se que pode ser pelas incorporações do molibdênio proveniente do porta-substrato e/ou silício da janela de quartzo fundido por efeito de *sputtering*, área que precisa ser estudada em pesquisas futuras.

#### \* **Difração de Raios-X**

A Figura 6-4 apresenta os difratogramas para uma faixa de potência de micro-ondas (2,4 - 3,0 - 3,6 e 4,2 kW) e para pressões variáveis em 100 Torr (a), em 150 Torr (b) e em 200 Torr (c). Na Figura 6.4 (a e b) são mostrados os picos de difração de maior intensidade para o plano cristalino (220) com exceção das amostras D1, B2 e D2 onde o plano cristalino (111) também apresentou uma intensidade de difração relativamente alta.

Figura 6.4 - Difratoograma de Raio-X para MCD, na faixa de 2,4 kW-4,2 kW para (a) 100 Torr, (b) 150 Torr e (c) 200 Torr.



Fonte: Produção do autor.

Do mesmo modo que a Figura 6.4 (c) para a amostra B3 apresentou um pico relativamente intenso atribuído à difração do plano (111) quando se compara com o pico do plano (220). Conforme verificado anteriormente todas as amostras apresentaram difração mais intensa nos planos cristalinos (111) e (220), mas também, a estrutura cristalina apresentou uma combinação dos planos cristalográficos nas direções [311], [100] e [331], esta última de muita pouca intensidade para um ângulo  $2\theta$  em  $140,5^\circ$ .

Para o estudo de cristais de diamante orientados, Van der Drift propôs um modelo denominado “seleção evolucionária”, onde considerou uma competição do crescimento de cristais de diamante policristalino para diferentes orientações cristalinas [93]. Isto quer dizer que os núcleos de diamante cresceram com orientação aleatória e que durante o crescimento competitivo dos cristais os de maior taxa de crescimento se sobrepõem sobre os de menor taxa. De acordo ao anterior, acredita-se que as direções de crescimento [111] e [220] apresentaram uma maior taxa de crescimento.

Entretanto, ainda não está bem esclarecido quais são as melhores condições energéticas para a incorporação do carbono da fase gasosa na estrutura cristalina do filme de diamante. Mas as análises feitas e a busca na literatura nos fazem acreditar que talvez estejam primariamente em função da temperatura do substrato e, em segundo plano, na influência da pressão da câmara e no percentual de carbono contido nos gases reagentes.

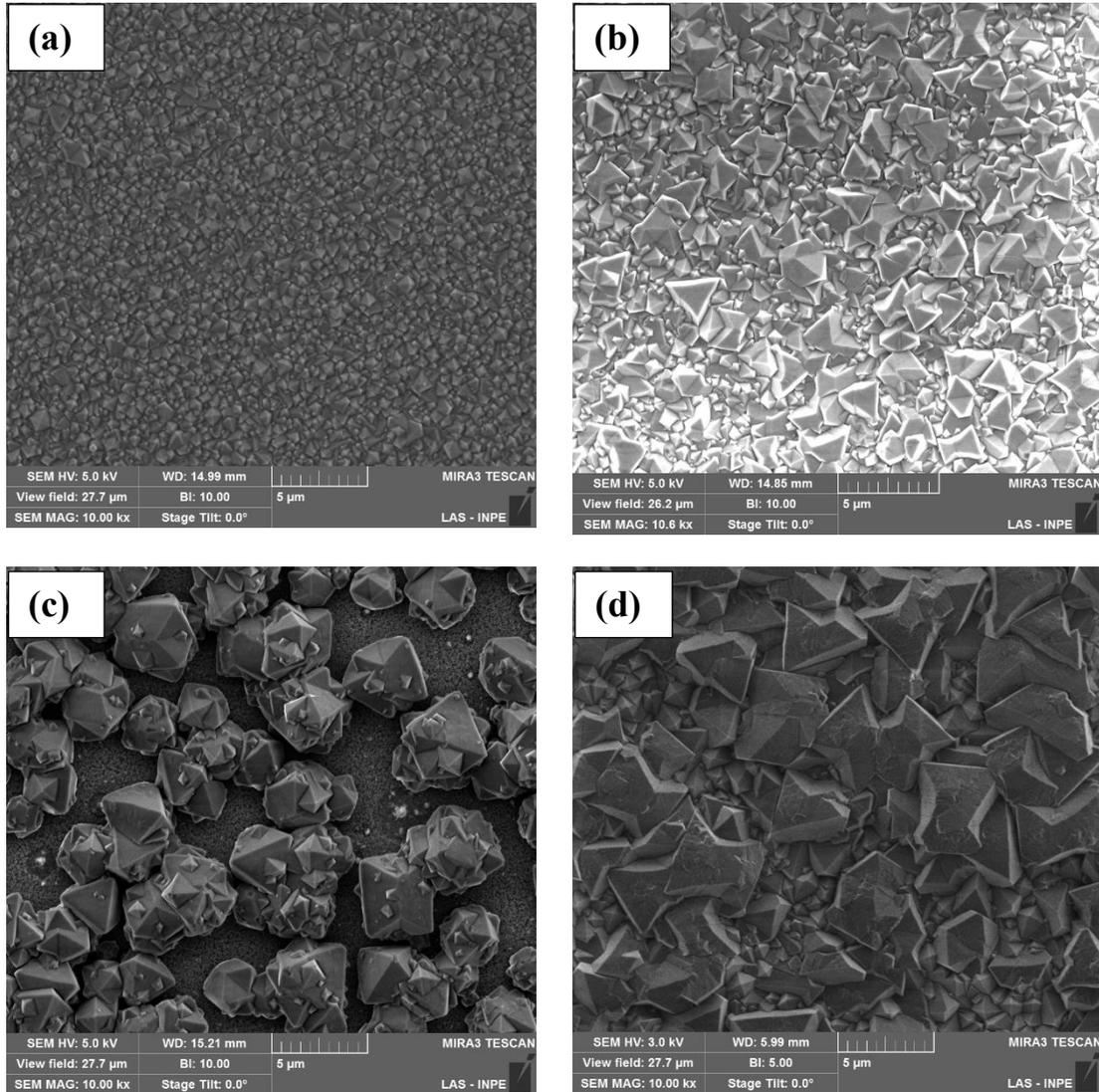
### **6.1.2 Morfologia da superfície**

#### **\* Microscopia eletrônica de varredura**

A superfície morfológica dos filmes de diamante CVD depositados sobre o substrato de silício é apresentada na Figura 6.5. Para esse grupo a pressão foi mantida constante em 100 Torr e a potência incidente foi variada de 2,4 a 4,2 kW. Observa-se que a morfologia dos grãos foi influenciada na medida em que foi aumentada gradativamente a potência em 2,4, 3,0 3,6 e 4,2 kW, isto é, para uma maior potência incidente favoreceu o crescimento de um maior tamanho de grão (Figura 6.5(d)). A Figura 6.5(a) exibe um filme homogêneo com tamanho de grão inferior a  $1\ \mu\text{m}$ , já tanto na Figura 6.5(b) quanto na Figura 6.5(d) é exposta a nucleação de novos grãos orientados na direção cristalina [111]. Por outro lado, a Figura 6.5(c) apresenta a formação de novos grãos no plano (111) a partir do cristal orientado na direção [110] por cruzamento entre planos do mesmo cristal.

Nestas condições não favoreceram para uma completa nucleação, por conseguinte a taxa de crescimento foi maior que a taxa de renucleação de novos cristais.

Figura 6.5 - Micrografia por SEM-FEG do MCD a 100 Torr em (a) 2,4 kW, (b) 3,0 kW, (c) 3,6 kW e (d) 4,2 kW de potência.



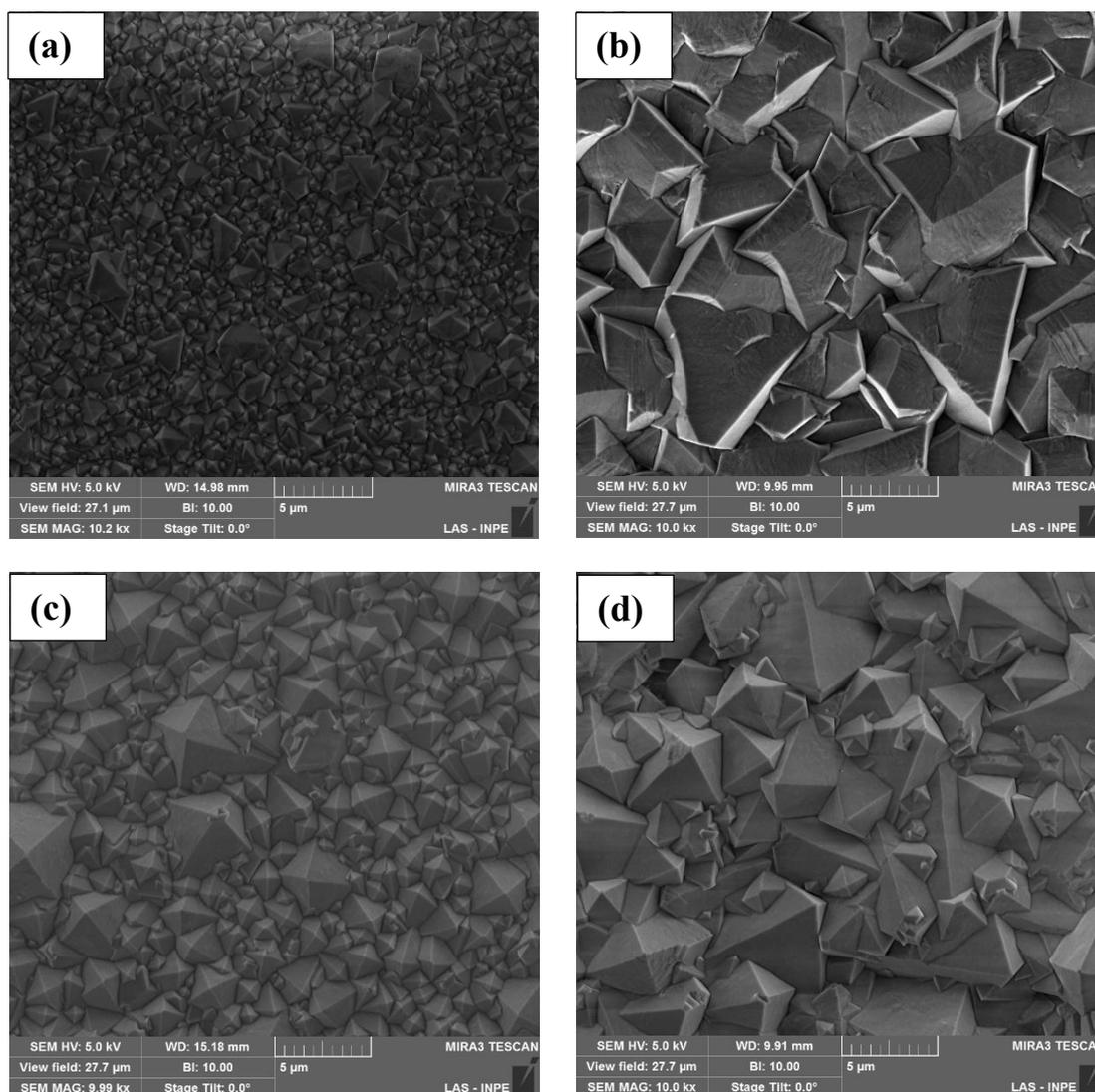
Fonte: produção do autor

Estas mudanças da morfologia dos grãos podem ser explicadas pela caracterização do parâmetro alfa definido na seguinte expressão matemática. Onde  $V_{100}$  e  $V_{111}$  são as taxas de crescimento nas direções  $[001]$  e  $[111]$ , respectivamente. Dependendo deste parâmetro, pode-se determinar a morfologia do cristal resultante, dando preferência na direção  $[100]$  e eliminando a direção  $[111]$  ou vice-versa.

$$\alpha \equiv \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{V_{100}}{V_{111}} \quad [36]$$

Alfa ( $\alpha$ ) pode adquirir valores tais como 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 e 3.0 que vão depender da temperatura do substrato e concentração do metano para um  $\alpha > 3.0$  que dá preferência de crescimento na direção [110] de acordo a literatura [7,36].

Figura 6.6 - Micrografia por SEM-FEG do MCD a 150 Torr de pressão em (a) 2,4 kW, (b) 3,0 kw, (c) 3,6 kW e (d) 4,2 kW de potência.

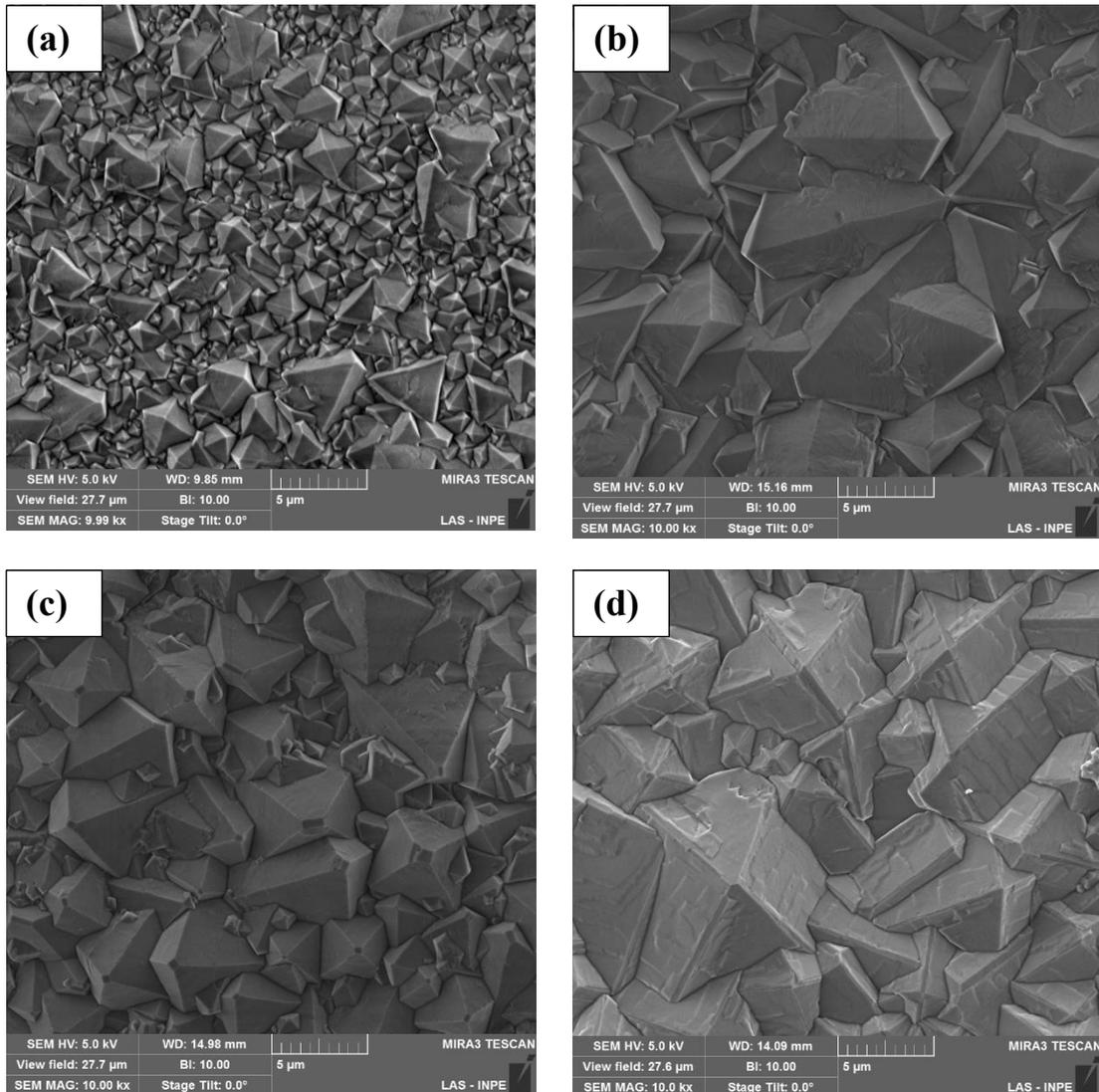


Fonte: Produção do autor.

Na Figura 6.6 são evidenciadas as morfologias dos filmes de diamante microcristalino crescidos com diferentes potências incidentes de micro-ondas (2,4, 3,0 ,3,6 e 4,2 kW) a uma pressão constante em 150 Torr. Comparando-se os filmes crescidos com 2,4, 3,6 e

4,2 kW das Figura 6.6 (a), (c) e (d), respectivamente, é mostrado a nucleação de novos grãos, ou seja, tem-se dois tipos de granulometrias: uma de tamanho de grão menor que 1  $\mu\text{m}$  e outra maior que 3  $\mu\text{m}$ . O que indica que a taxa de nucleação e a taxa de crescimento encontram-se iguais, deste modo, se permite a obtenção deste tipo de granulometria mista.

Figura 6.7 - Micrografia por SEM- FEG do MCD a 200 Torr de pressão em (a) 2,4 kW, (b) 3,0 kW, (c) 3,6 kW e (d) 4,2 kW de potência.



Fonte: Produção do autor.

De acordo ao mencionado anteriormente sobre a influência do parâmetro alfa na morfologia do filme, os parâmetros ( $\beta$ ) e ( $\gamma$ ) estão relacionados com o crescimento nas fases  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 113 \rangle$ , respectivamente [94,95]. Adicionalmente, esses parâmetros

dependem da temperatura do substrato e da concentração de metano da mistura gasosa. Acredita-se que a geometria do porta-substrato possa ter influência no resultado [96].

Na Figura 6.7, a variação do tamanho de grão não é tão diferenciada como nas Figuras 6.5 e 6.6, com a exceção da Figura 6.7 (a) onde foi obtida uma mistura de dois tamanhos de grãos. Acredita-se que os parâmetros de crescimento são favorecidos pela cinética de deposição onde se tem a mesma velocidade de nucleação e crescimento do filme. Na Figura 6.7 (b), (c) e (d) por SEM-FEG dá para ver que se tem a nucleação de novos grãos, mas a taxa pela qual ocorre é inferior à taxa de crescimento, portanto, se obtém um filme com um tamanho de grão maior que 5  $\mu\text{m}$ .

Por conseguinte, observou-se o aumento do tamanho de grão a medida que foi incrementada a pressão e a potência incidente, embora, esta variação foi mais notória ao variar a potência, na qual foi obtido um maior tamanho de grão para uma potência de micro-ondas de 4,2 kW para as Figura 6.5(d), 6.6(d) e (d). Mesmo assim, para as condições nas quais se obteve um menor tamanho de grão que corresponde à baixa potência incidente em pressões de 100, 150 e 200 Torr (Figura 6.5(a), 6.6(a) e 6.7(a)). Isto indica que a taxa de crescimento e a densidade de nucleação varia com a temperatura, de tal forma que a baixas temperaturas (600 – 700 °C) é induzido uma maior taxa de nucleação. O Caso contrário ocorre ao adotar temperaturas acima de 800 °C onde este fator se vê compensado pela taxa de crescimento superior.

Desta maneira, a estabilização das fases {100}, {110} e {113} não necessariamente está ligada a termodinâmica da reação, mas sim à cinética de reação e a densidade de hidrogênio na superfície de deposição [70]. Em adição, algumas impurezas também podem modificar a anisotropia da energia superficial e da mesma forma, a morfologia do cristal em equilíbrio.

### **6.1.3 Avaliação dos parâmetros de crescimento**

Após ter apresentado alguns resultados da qualidade do filme neste item se faz uma avaliação total dos parâmetros de crescimento para o diamante policristalino. Ficou evidente por Raman e SEM-FEG que os parâmetros favoráveis que relacionam a qualidade cristalina e estrutural são encontrados em altas densidades de potência, ou seja, em uma alta pressão e elevada potência de micro-ondas [47,70,96]. Pode-se ver na Figura

6.8 a influência da pressão e potência incidente na temperatura, apresentando quase um comportamento linear para 4,2 kW e 200 Torr na Figura 6.8 (a) e (b). Observa-se, também, que a inclinação das curvas temperatura em função da potência e da pressão foi menor para uma potência de 2,4 kW e para uma pressão de 100 Torr. Isso indica que os elétrons não transferem muita energia para as espécies moleculares, portanto a produção de hidrogênio atômico e radicais ocorre em baixas concentrações, logo, a taxa de crescimento também decai (Figura 6.8 (d)).

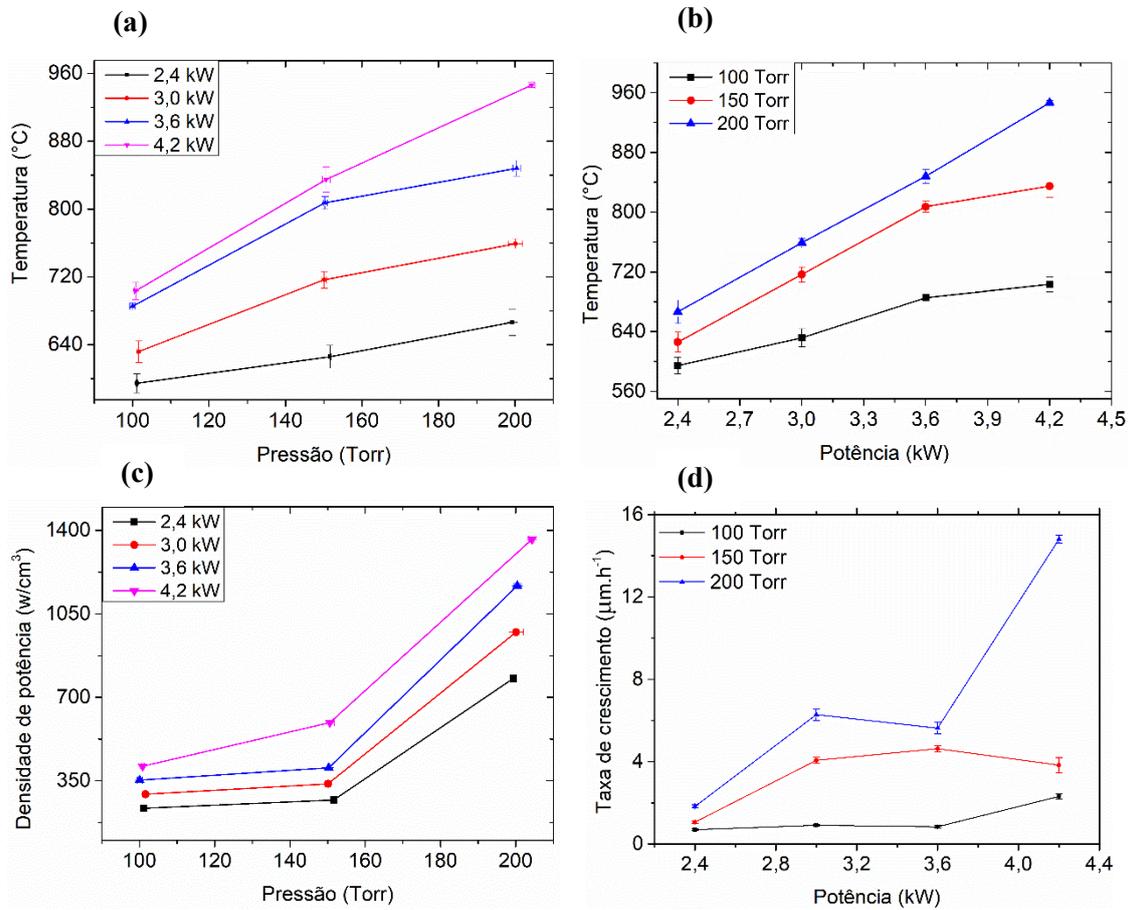
De acordo com os cálculos da densidade de potência foi notado que a densidade de nucleação se relaciona mais ao aumento da pressão do que com a da potência dos micro-ondas. O que indica que ao operar com uma elevada pressão (200 Torr) consegue-se formar uma bola de plasma mais intensa de uma coloração verde tênue brilhante centrada na região de descarga. Porém, permite-se obter um aumento substancial da taxa de deposição [96].

Por outro lado, estima-se que a taxa de nucleação aumenta quando é aplicada uma potência de micro-ondas elevada na faixa de pressão de 100 a 150 Torr, onde ainda não se sabe com certeza os parâmetros ideais. Um estudo mais aprofundado é necessário, mas ainda não fora feito em detalhe por não ser o foco principal desse trabalho.

Deste modo, observou-se que a qualidade dos filmes de diamante melhora na medida em que é incrementada a potência e a pressão, que por sua vez, está relacionada com o aumento da temperatura e das altas densidades de potência. Em caso contrário, decresce quando ocorre uma nucleação secundária, como foi confirmado por Raman, SEM-FEG e DRX [66]. A dependência entre a densidade do plasma e a qualidade do filme, deve-se à geração de grandes quantidades de hidrogênio atômico e de hidrocarbonetos, precursores do crescimento do diamante [36].

Estima-se que para as características de nosso reator MWPCVD as temperaturas acima de 850 °C podem ser favoráveis para a deposição do SCD onde se consegue uma densidade de potência aproximadamente de 1000 W/cm<sup>3</sup> e uma taxa de crescimento maior a 10 μ/h para o MCD. A densidade de potência (ver Figura 6-8c) foi calculada pela divisão da potência incidente entre o volume da bola de plasma intenso sobre o porta-substrato [59] e da mesma forma relaciona a coloração do plasma [18].

Figura 6.8 - Parâmetros de crescimento do MCD. (a) Temperatura vs Pressão, (b) Temperatura vs potência, (c) densidade de plasma vs pressão e (d) Taxa de crescimento vs potência.



Fonte: Produção pelo autor.

De acordo ao resultado mostrado na Figura 6.8 foram condensados todos os parâmetros de deposição do MCD. No experimento D3 a 200 Torr e 4,2 kW de potência incidente, se obteve uma temperatura de deposição média de 946 °C e uma densidade de plasma de aproximadamente 1362 W/cm<sup>3</sup>, que indicam resultados promissórios com boa taxa de deposição, em torno de aproximadamente 16 μ/h e uma alta qualidade cristalina. Esses resultados auspiciosos foram tidos como referência para a deposição do SCD que se entrará em detalhe mais para a frente.

## 6.2 Caracterização de diamante policristalino do porta-substrato B

Após estabelecidos certos parâmetros para a deposição de filmes de diamante CVD de ótima qualidade cristalina, foi trocado o porta-substrato por outro de maior área de deposição (7,07 cm<sup>2</sup>) para um estudo de escalabilidade e produção em massa do diamante

monocristalino. Foi depositado diamante CVD sobre substratos de silício de  $5 \times 5 \times 0,3 \text{ mm}^3$  como foi mencionado anteriormente e usado uma potência incidente de 3,6 kW, 170 Torr de pressão e a temperatura de deposição em média foi de  $873,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , aproximadamente, durante 135 minutos de crescimento. Esses parâmetros de deposição foram escolhidos devido aos resultados obtidos e mostrados previamente, nos quais a potência de micro-ondas e a pressão se encontram ligadas e são determinantes para ampliar a área de deposição eficiente e no controle uniforme da temperatura em toda a região de descarga. Todas as amostras foram caracterizadas via Raman, SEM-FEG e DRX distribuídas uniformemente por toda a área de deposição.

### **6.2.1 Caracterização estrutural, cristalina e morfológica**

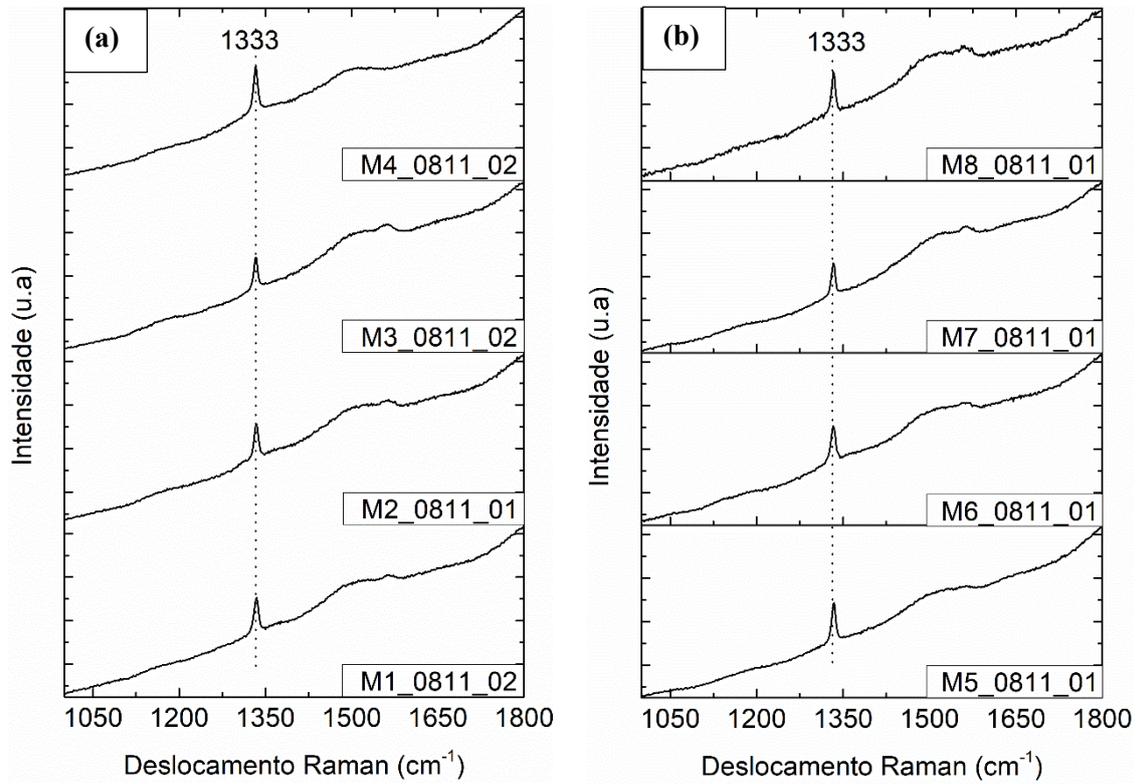
Por espectroscopia de espalhamento Raman, o conjunto de amostras foi caracterizado como pode ser apreciado na Figura 6.9, sendo a amostra M8 a correspondente à região central. A qualidade do diamante em toda a área de deposição foi mapeada de acordo à distribuição das amostras exibidas na Figura 6.12 (b), apresentando o pico característico do diamante centrado em  $1333 \text{ cm}^{-1}$ , que correspondente a hibridizações  $\text{sp}^3$ . Esse encontra-se deslocado para a direita em  $1 \text{ cm}^{-1}$  e a banda do grafite apresenta baixa intensidade identificada em  $1550 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente a hibridizações de carbono do tipo  $\text{sp}^2$  [97].

Sabe-se que a qualidade estrutural do diamante está relacionada com a temperatura, logo, é notório que todas as amostras apresentaram uma boa qualidade [96]. Isto indica um bom prospecto para a deposição do SCD em massa onde é possível garantir uma qualidade homogênea para todas as amostras que serão crescidas, aproveitando a área de descarga de  $7,07 \text{ cm}^2$ .

Os espectros de difração de raios-X são apresentados na Figura 6.10(a) para uma amostra posicionada na borda do porta-substrato e na Figura 6.10(b) para outra situada na região central da descarga do plasma. Nota-se que as duas amostras apresentam similaridade no crescimento dos planos cristalinos (111) e (220) de acordo aos resultados obtidos com o porta-substrato B. Para as outras seis restantes amostras obtêm-se o mesmo difratograma de Raios-X, não mostrados aqui. O que indica que para esses parâmetros de deposição a

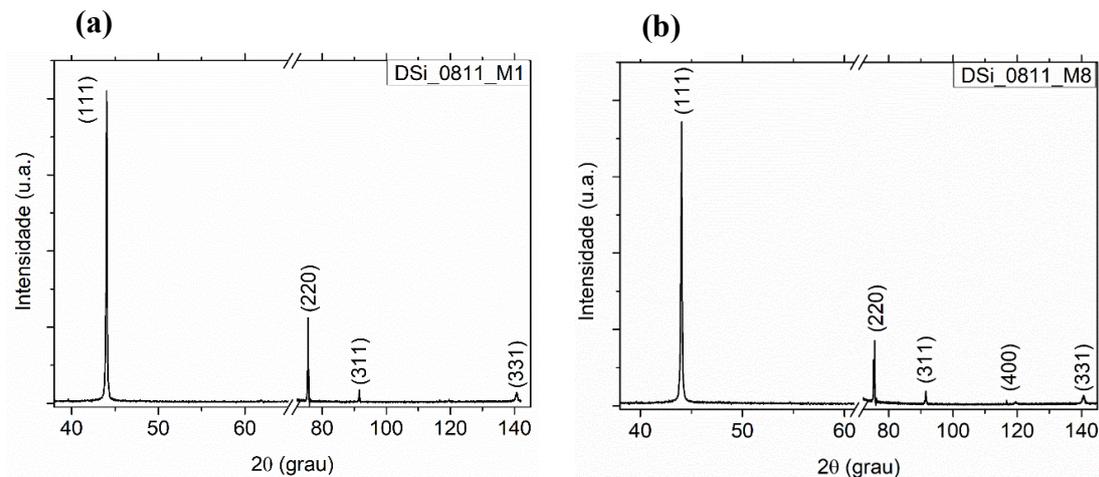
qualidade estrutural também foi uniforme, apresentando os picos característicos do diamante sintético mais intensos nos planos cristalográficos (111) e (220) [70].

Figura 6.9 - Espectroscopia de espalhamento Raman para MCD depositado no porta-substrato de 7,07 cm<sup>2</sup>



Fonte: Produção do autor.

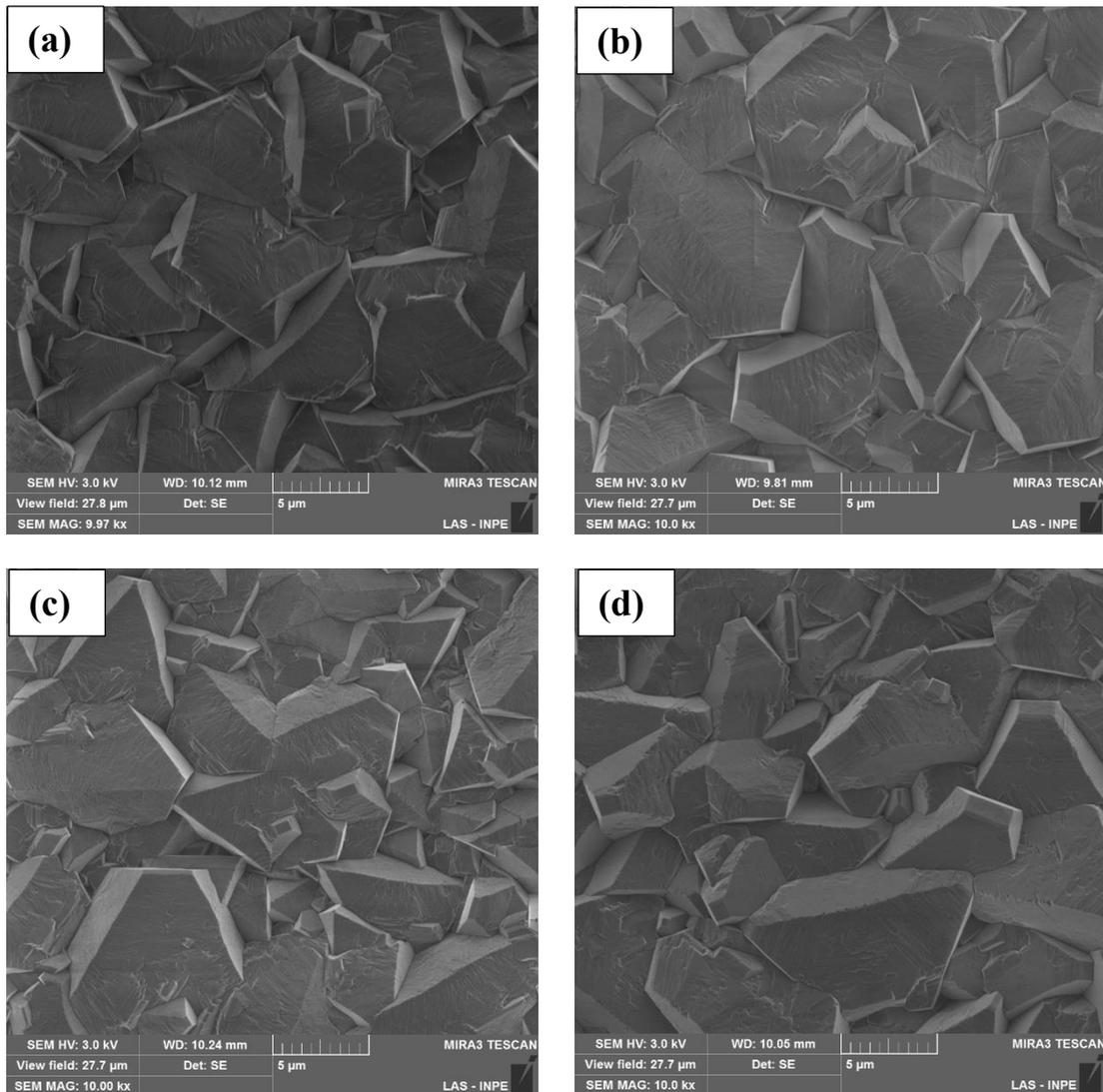
Figura 6.10 - Difratoograma de Raio-X para MCD (a) amostra da borda do porta-substrato (b) amostra da região central.



Fonte: Produção do autor.

Por SEM-FEG são exibidas na Figura 6.11 as micrografias da topografia dos filmes de diamante MCD. Pode ver que este cresceu homogêneo sem nenhuma mudança em sua microestrutura, assim como, não se observou uma nucleação secundária, o que permitiu obter um filme de boa qualidade como se verificou por Raman e SEM-FEG nas Figura 6.9 e Figura 6.11, respectivamente.

Figura 6.11 - Micrografia por SEM-FEG do MCD a 170 Torr e 3,6 kW de potência para uma área de deposição de 7,07 cm<sup>2</sup>. (A) região 1 da borda, (B), Região 2 (C) Região 3 e (D) Região central



Fonte: produção do autor

De acordo à Figura 6.11 (a), (b), (c) e (d) representam uma inspeção de toda a área de deposição, a Figura 6.11 (d) faz referência à parte central da descarga. O tamanho de grão

foi maior a 5  $\mu\text{m}$ , a temperatura de deposição ficou na faixa de 869,5-873,5  $^{\circ}\text{C}$ , isto para todas as 8 amostras, pode-se observar a região de descarga na Figura 6.12(a).

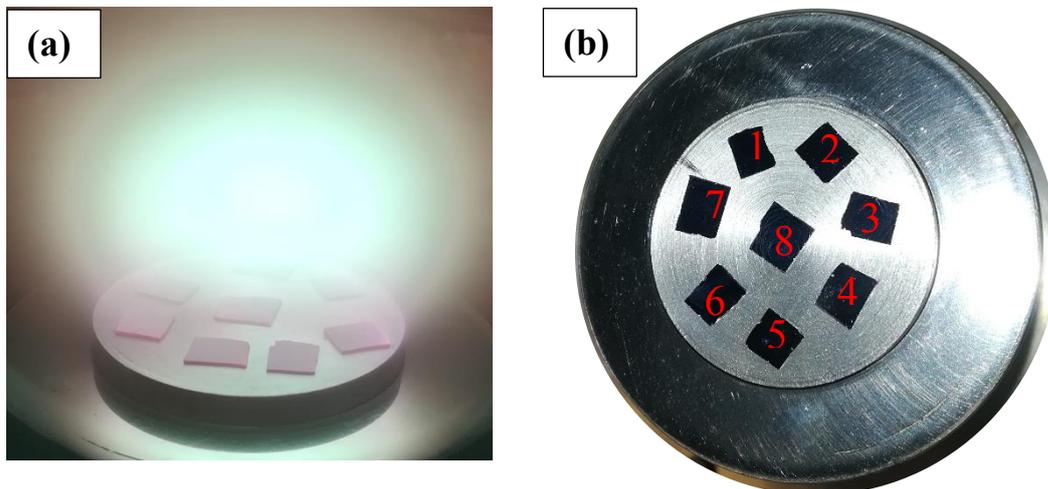
Na Tabela 6.1, são mostrados os valores do mapeamento da temperatura e a taxa de deposição para cada uma das 8 amostras como também seu posicionamento no porta-substrato na Figura 6.12(a) e (b). A distribuição das taxas de crescimento ficou na faixa de 5,05 – 7,88  $\mu\text{h}$ , acredita-se que esta variação pode ocorrer devido ao plasma não estar bem centralizado na região de descarga.

Tabela 6.1 - Mapeamento da temperatura e taxas de crescimento para o porta-substrato.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura <math>^{\circ}\text{C}</math></b>	<b>Taxa de crescimento <math>\mu\text{h}^{-1}</math></b>
M1	871,1	7,88 $\pm$ 1,04
M2	872,4	6,79 $\pm$ 0,2
M3	873,2	7,74 $\pm$ 1,36
M4	872,5	7,81 $\pm$ 1,23
M5	869,5	6,47 $\pm$ 0,62
M6	868,2	5,05 $\pm$ 0,49
M7	870,0	6,78 $\pm$ 0,63
M8	873,5	7,57 $\pm$ 0,24

Fonte: Produção do autor.

Figura 6.12 - Distribuição do plasma em (a). Posição das amostras em (b).



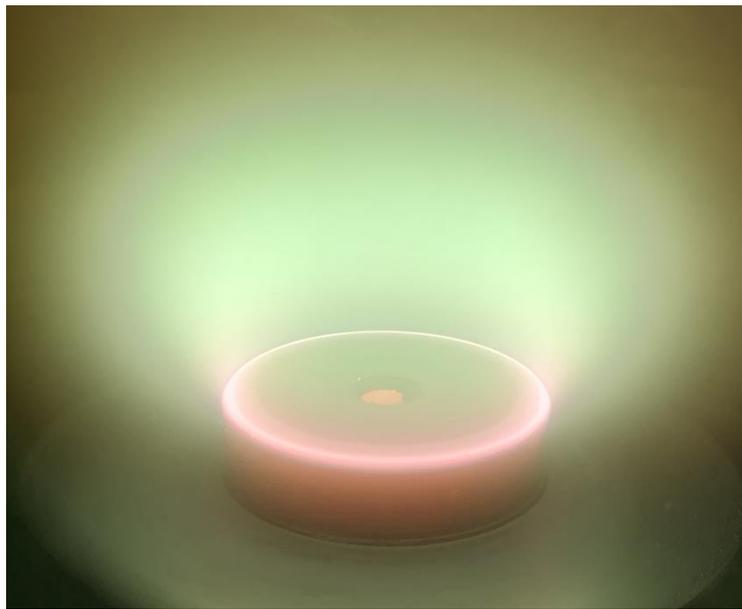
Fonte: Produção pelo autor.

### 6.3 Caracterização de diamante monocristalino natural

Na discussão anterior falou-se sobre os parâmetros de crescimento do diamante MCD onde foi avaliada a qualidade cristalina e estrutural, como também, a taxa de crescimento.

Esses parâmetros foram considerados para a deposição de diamante CVD sobre um substrato de diamante natural. Para este experimento foi considerada uma potência dos micro-ondas incidente de 4,37 kW, uma pressão interna de 176,1 Torr e uma temperatura de deposição em 870, 1 °C. Na Figura 6.13 é mostrado um plasma intenso no espectro visível com uma coloração verde, o que indica uma alta concentração de radicais metil. A densidade de plasma foi estimada em 777 W/cm<sup>3</sup>.

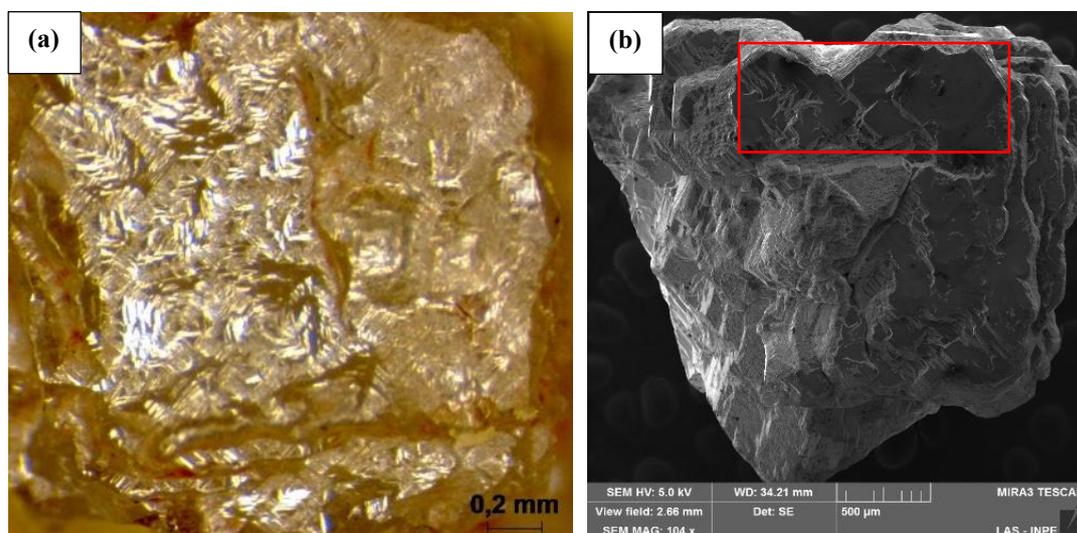
Figura 6.13 - Deposição de CVD sobre substrato de diamante natural a 4,37 kW, 176,1 Torr e 870 °C.



Fonte: Produção do autor.

Figura 6.14 (a) e (b) representa a topografia de um cristal de diamante natural orientado na direção cristalina [100], onde a superfície de deposição se encontrava extremamente rugosa, porém não foi possível determinar seu valor pela geometria do cristal e sua topografia. Em especial, na Figura 6.14 (a) a 104 X o requadro vermelho indica uma superfície homogênea e plana que após do crescimento continua mantendo o mesmo formato que a Figura 6.15(a).

Figura 6.14 - Superfície de deposição antes do crescimento do monocristal de diamante natural (a) microscopia óptica e (b) microscopia eletrônica de varredura.

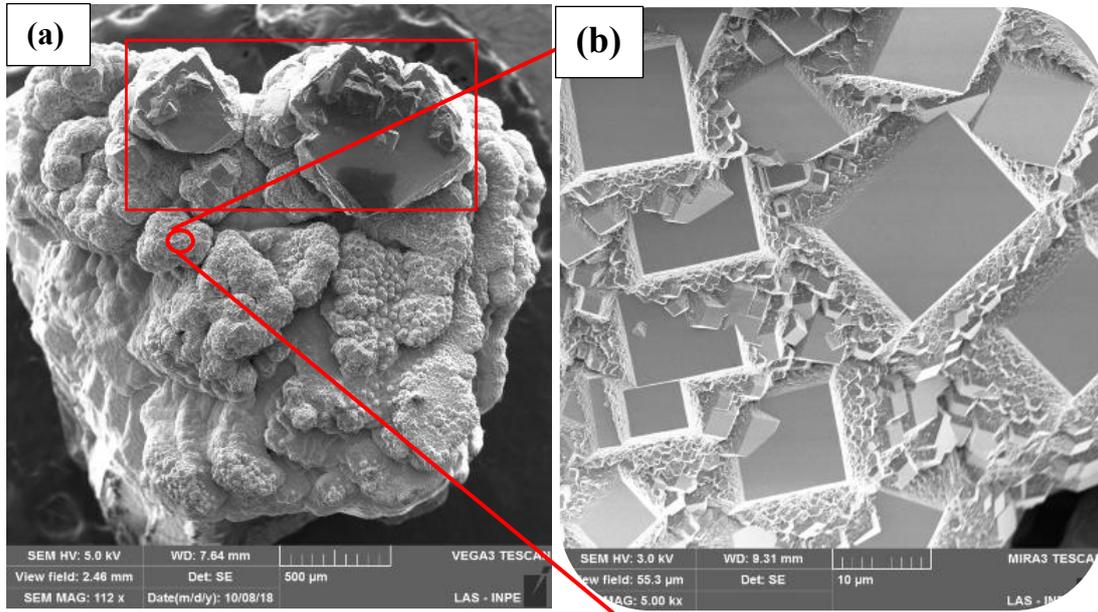


Fonte: Produção do autor.

A deposição de diamante CVD foi realizada por 7,75 h seguidas, obtendo-se uma topografia conformada de vários grãos com facetas quadradas como se apresenta na Figura 6.15(a) e na Figura 6.15(b) com uma ampliação de 5 kx. O que indica por essas micrografias que o crescimento de diamante CVD sobre o substrato de diamante natural foi bem sucedido. Considerando a elevada rugosidade da superfície, manteve-se o crescimento do diamante em quadrados o que favoreceu os parâmetros de crescimento no plano cristalino (400). É importante mencionar que esse plano possui baixa intensidade relativa por difração de raios -X.

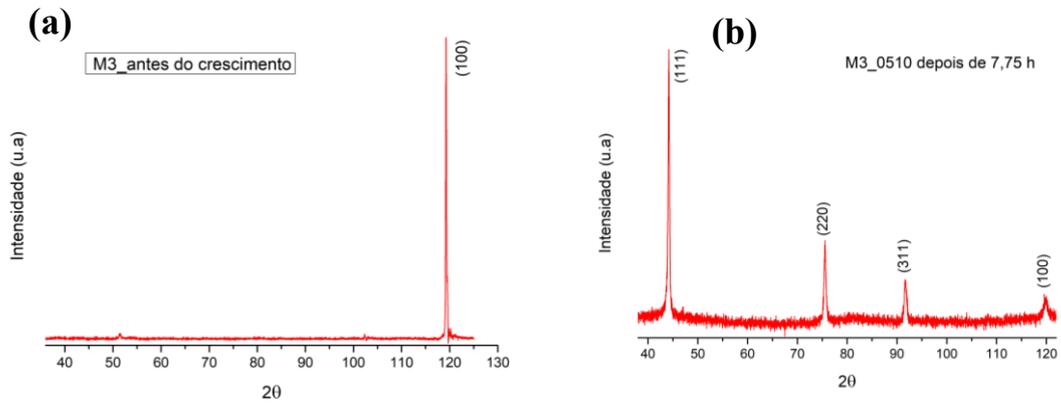
Não foi possível a obtenção de um monocristal sobre o substrato de diamante natural devido à rugosidade da superfície, de acordo ao mencionado previamente. A Figura 6.16(a) mostra o difratograma de Raios-X antes do tratamento para um monocristal e apresenta um pico bem agudo no ângulo  $2\theta=119,4^\circ$ . Assim como na Figura 6.16(b) que mostra o difratograma de Raios-X típico para um diamante policristalino sintético de estrutura cúbica com seus respectivos planos cristalinos de difração no ângulo  $2\theta$  em  $43,9^\circ$ ,  $75,3^\circ$ ,  $91,4^\circ$  e  $119,4^\circ$  para os planos cristalográficos (111), (220), (311) e (400), respectivamente.

Figura 6.15 - Micrografia por microscopia eletrônica de varredura CVD depositado sobre diamante natural, tempo de crescimento 7,75 h. (a) 112x. (b) 5 kx.



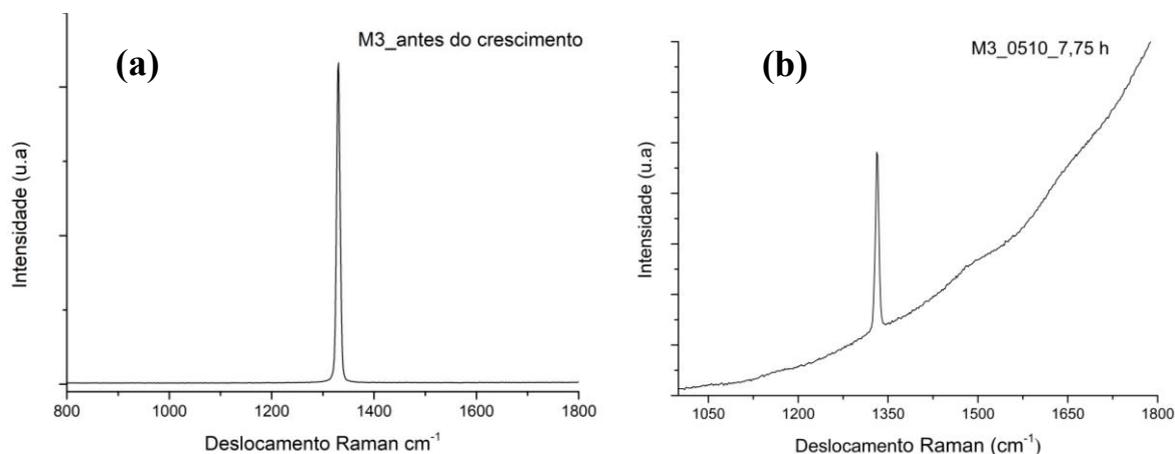
Fonte: produção do autor.

Figura 6.16 - Difração de Raios – X. (a) Diamante Natural antes do crescimento. (b) Diamante CVD depositado sobre diamante natural por 7,75 h.



Fonte: Produção do autor.

Figura 6.17 - Espectroscopia de espalhamento Raman para CVD. (a) Antes do crescimento. (b) Depois do crescimento.



Fonte: produção do autor.

As condições utilizadas para a deposição foram propícias para se obter um filme de boa qualidade como o mostrado na Figura 6.17 (b), mostra-se um pico lorentziano em  $1333,2 \text{ cm}^{-1}$  sem nenhum deslocamento em relação ao substrato que apresenta também um pico centrado em  $1333,2 \text{ cm}^{-1}$ , característico do diamante pertencente às hibridizações  $sp^3$ . Por conseguinte, a Figura 6.17 (a) o espectro Raman não apresenta luminescência, mas no filme obtido esta luminescência é apreciável. Na discussão dos resultados Raman do diamante MCD foi mencionado as possíveis causas pelas quais se pressupõe a presença dessa inclinação do background [70,92].

A taxa de crescimento foi estimada em  $0,24 \text{ mg/h}$ , tomando como referência a massa do cristal antes e após o tratamento, com a ajuda de uma balança analítica, e dividindo o resultado da massa pelo tempo de deposição. Avaliando de forma geral os parâmetros de crescimento houve uma resposta à qualidade estrutural conforme era esperado, sem a presença, da banda de defeitos e de grafite. A estrutura monocristalina não foi conseguida neste experimento, mas foi vista a grande importância da preparação da superfície do substrato. Por ser um material de dureza 10 na escala de Mohs, é necessário continuar com as pesquisas em metodologias para a preparação mecânica das superfícies para adequação das áreas de deposição, com técnicas mais sofisticadas e processos mais práticos devido à influência dos defeitos superficiais do substrato na qualidade cristalina do filme [68,78].

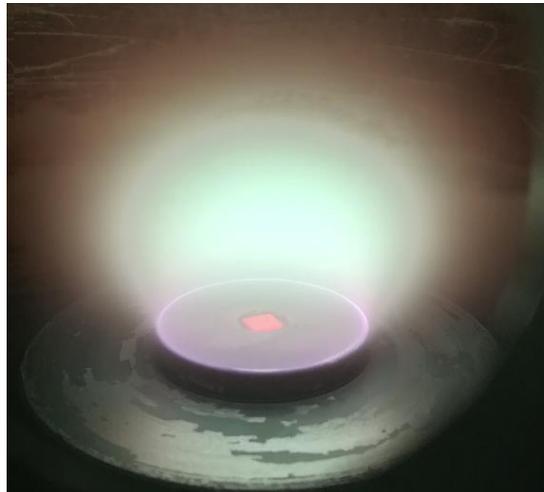
#### 6.4 Deposição do SCD

Foi utilizado o porta-substrato A para a deposição do SCD como o exibe a Figura 6.18. A primeira deposição foi de 24 h dividida em 12 horas cada uma, inicialmente com uma potência incidente de 3,0 kW que foi diminuída até 2,4 kW a uma pressão constante em 174,0 Torr. A variação da potência ocorreu devido ao incremento da temperatura do substrato superior a 990 °C na qual foi mantida com uma média de  $984,0 \pm 5$  °C.

A seguinte etapa para completar 46 h de deposição foi segmentada em uma primeira de 12 h usando uma potência dos micro-ondas de 3,0-2,7 kW a uma pressão estável em 172 Torr, mantendo-se uma temperatura média de  $955 \pm 20$  °C. As 10 h restantes foram continuadas com a potência incidente de 2,7 kW até 1,95 kW, onde foi mantida a pressão em 151,0 torr e uma temperatura média em  $985,7 \pm 5$  °C.

A última etapa para um total de 62 h corresponde a 16 h de deposição seguidas do SCD que foi mantida na potência de micro-ondas em 3,0 kW, 174 Torr de pressão e uma temperatura média de  $952,2 \pm 14$  °C.

Figura 6.18 - Crescimento de SCD sobre substrato CVD (3x3x0,3 mm)



Fonte: produção pelo autor

A diminuição progressiva da potência teve que ser feita devido ao aumento da temperatura do substrato onde a faixa da temperatura estudada corresponde de 950 a 990 °C. O aumento gradual da temperatura ocorreu devido ao fato de que inicialmente o substrato encontrava-se dentro de uma cavidade, cuja função, foi evitar a concentração de micro-ondas na superfície do substrato. Como produto da elevada taxa de crescimento

do SCD, esse começou a submergir na bola de plasma concentrando micro-ondas nas arestas e nos pontos agudos. De certo modo, para manter o controle da temperatura e evitar a formação de pontos quentes, foi necessário diminuir a potência de entrada, esse comportamento também foi percebido por outros grupos de pesquisa para deposições de tempo prolongado [53].

## 6.5 Caracterização de diamante CVD monocristalino

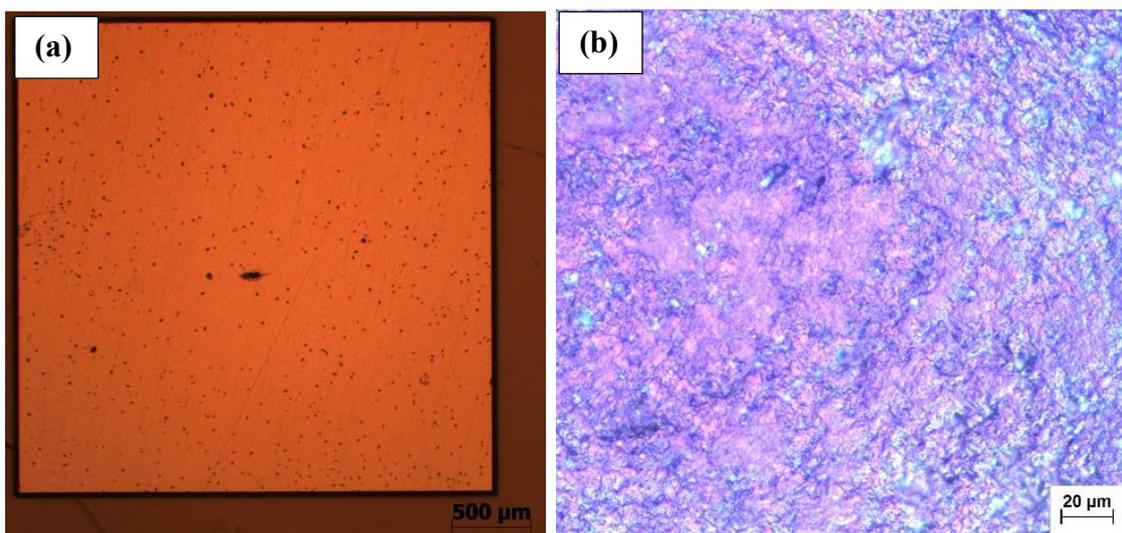
Nesta etapa são apresentados os resultados dos parâmetros para o crescimento do SCD para cada uma das etapas de deposição, onde foi avaliada a morfologia, a presença de nitrogênio e a qualidade estrutural e cristalina do diamante.

### 6.5.1 Morfologia da superfície

#### \* Microscopia óptica

Antes de começar o ciclo de crescimento foi caracterizada a superfície de deposição do substrato por microscopia óptica, é mostrada na Figura 6.19(a) e na Figura 6.19(b) uma imagem ampliada em 500 X. O substrato apresentou algumas imperfeições e arranhões presentes na fase de crescimento  $\langle 100 \rangle$ , inerentes do processo de preparação mecânica da superfície.

Figura 6.19 - Imagens por microscopia óptica com luz polarizada antes do crescimento do SCD CVD (3x3x0,3 mm). (a) 25 X. (b) 500 X.

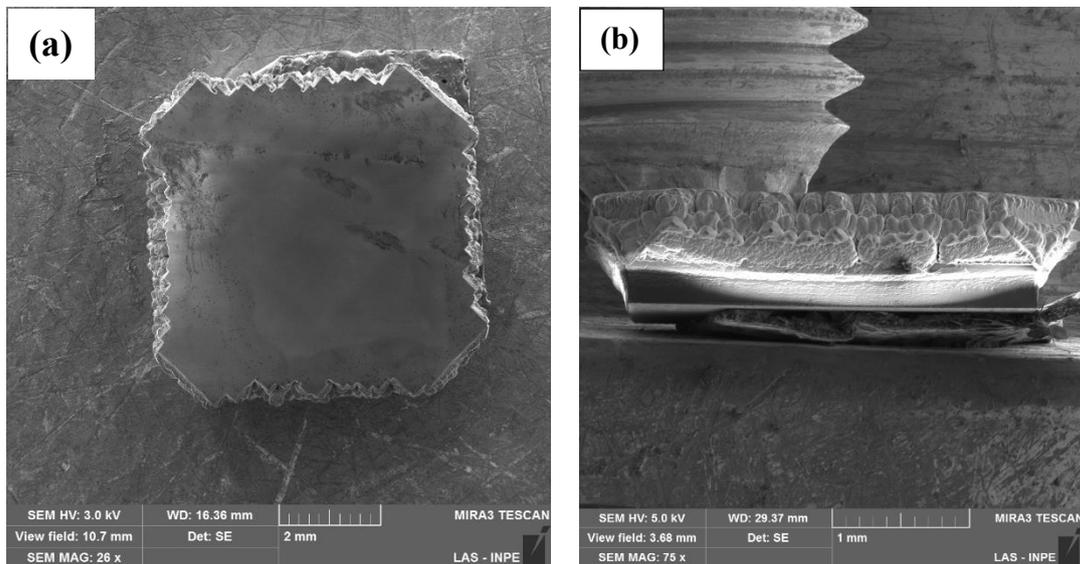


Fonte: Produção pelo autor.

Nas primeiras 24 h de deposição, intercaladas de 12 h cada etapa, expõe-se na Figura 6-20(a) uma micrografia por SEM-FEG da área de deposição, onde claramente é visível o crescimento nas laterais estimado em 23% aproximadamente, como também, a espessura do filme em 580  $\mu\text{m}$  (Figura 6-20(b)). Até essa etapa, consegue-se o crescimento do cristal com uma superfície do substrato plana, sem a borda de diamante policristalino e com boa taxa de crescimento. Entretanto, foi identificado unicamente algumas linhas correspondentes ao ataque do hidrogênio, que é normal para este tipo de crescimentos de filmes monocristalino.

Após 46 h de crescimento (na Figura 6.21(a) mostra uma imagem com 25 X da superfície de deposição) é notória a formação de um anel irregular. Acredita-se, que esse esteja conformado unicamente por novos grãos orientados na direção cristalina [100]. Diversas análises feitas por Raios-X na faixa de varredura do ângulo  $2\theta$  de  $38-145^\circ$ , na qual não foi encontrado nenhum outro plano de difração diferente ao (400) em  $2\theta=119,5^\circ$ . Na Figura 6.21(b), mostra-se uma ampliação em 500 X da área de deposição, onde é notória uma região plana com franjas de corrosão devido ao ataque do diamante pelo hidrogênio atômico. O que também indica um possível aumento da rugosidade do filme.

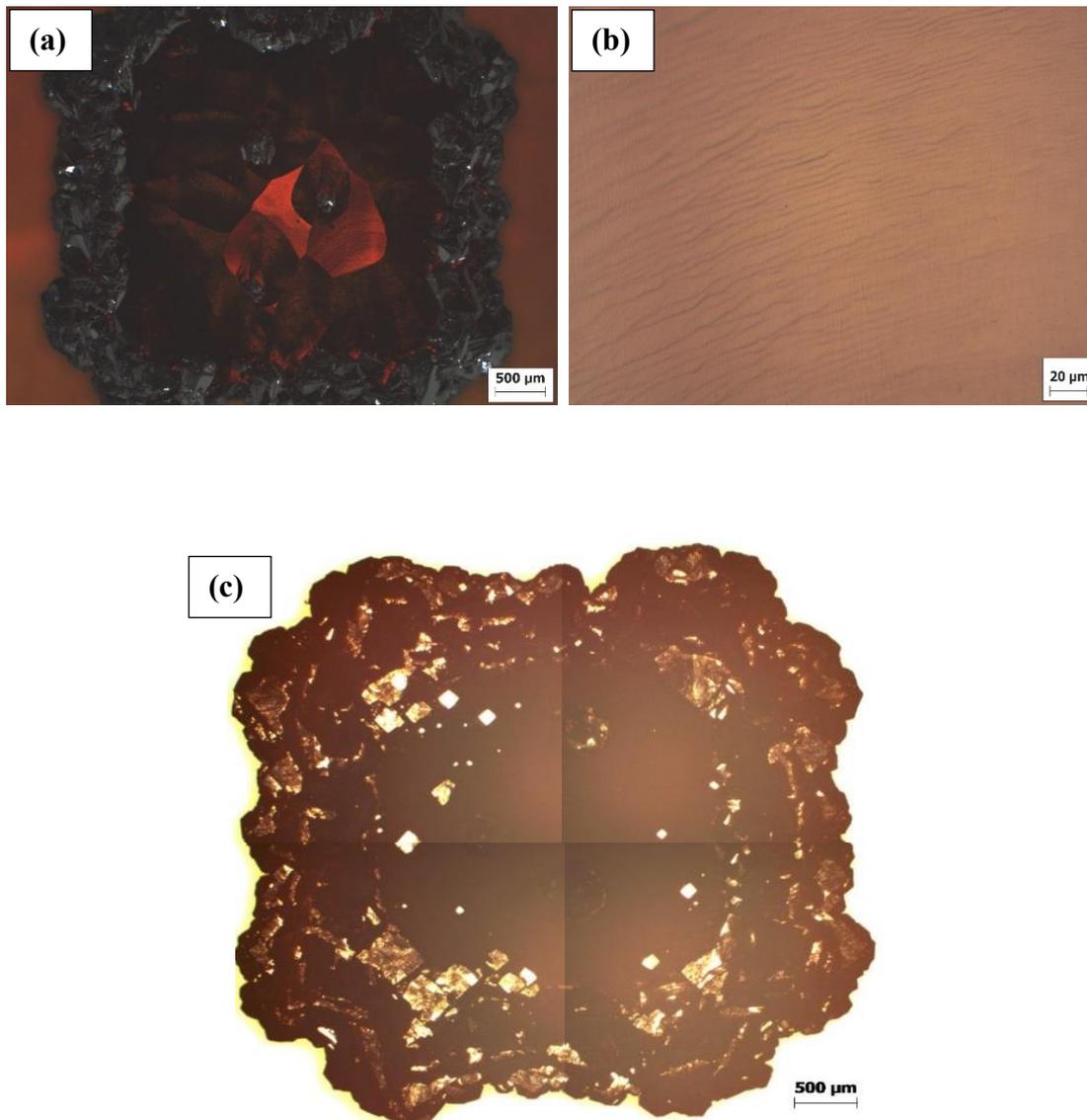
Figura 6.20 - Imagens por microscopia eletrônica de varredura para SCD após do crescido por 24h. (a) superfície de crescimento. (b). Lateral de crescimento.



Fonte: Produção do autor.

O cristal apresenta características de um maior crescimento na periferia após as 62 h de deposição. É mostrada, uma grande mudança em sua topografia na Figura 6.21(c). Assim, pode-se inferir que a diferença de crescimento entre as bordas e os lados da semente está relacionada, principalmente, às diferentes orientações cristalográficas laterais da semente que será aprofundado na seção de DRX.

Figura 6.21 - Imagens por microscopia ótica com luz polarizada do SCD. (a) imagem a 25 x para 46 h de crescimento. (b) imagem a 500x para 46 h. (c) topografia do SCD após 62 h de crescimento.



Fonte: produção do autor

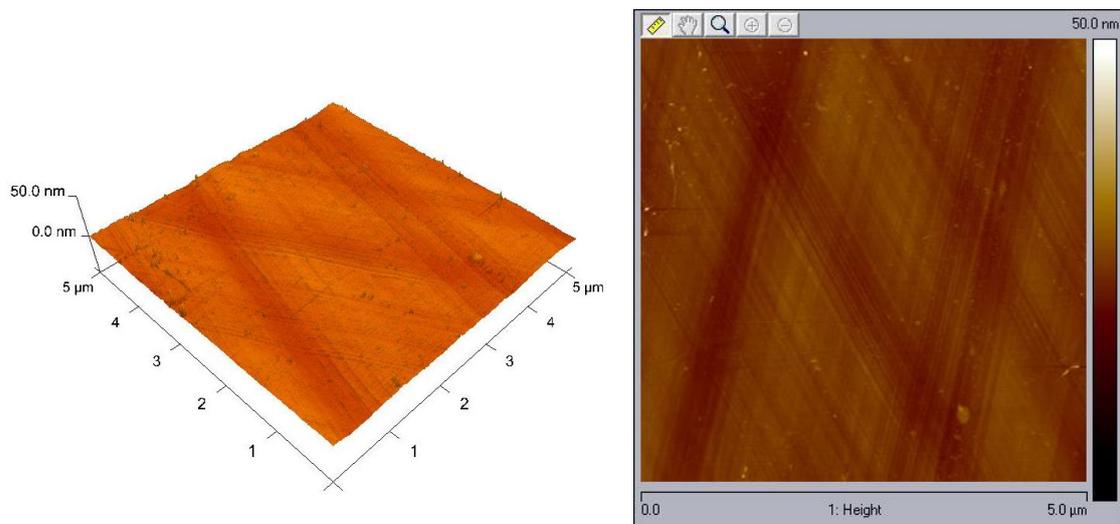
Na medida em que a espessura do filme foi incrementada a temperatura foi aumentando devido ao substrato cada vez mais penetrar o plasma, levando, assim, a uma distribuição

não uniforme da temperatura. Portanto, esta temperatura não homogênea permitiu o crescimento mais rápido das bordas do substrato (Figura 6.21c) devido aos campos elétricos e a descarga que podem se concentrar nas arestas da superfície [47,53]. Mas também, o plasma pode deslocar-se da região de deposição do porta-substrato e concentrar-se unicamente na superfície do substrato saliente com a possibilidade de formação de pontos quentes que também podem ocorrer devido a plasmoides de micro-ondas [69].

#### \* Microscopia de Força Atômica

Foi realizada a análise de qualidade superficial do substrato por AFM antes do crescimento tomando uma área de  $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}^2$  como é exibido na Figura 6.22. Obteve-se uma rugosidade (Ra) de 1,1 nm, conforme o reportado na literatura para este tipo de topografia que garante uma mínima formação de defeitos e tensões internas no cristal [78].

Figura 6.22 - Imagem por AFM para SCD CVD ( $3 \times 3 \times 0,3 \text{ mm}^3$ ) antes do crescimento.

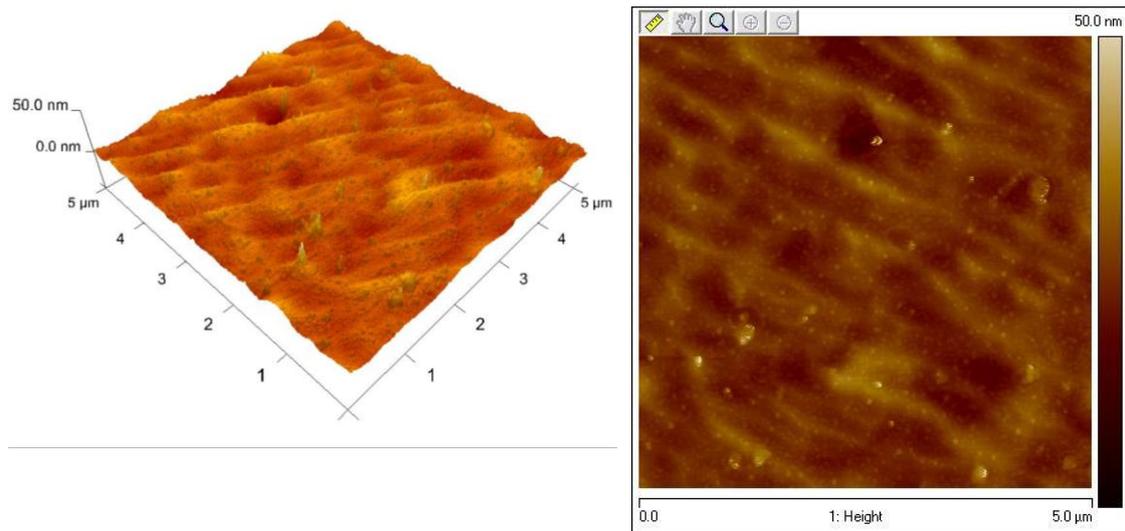


Fonte: produção pelo autor

Para a seguinte etapa de deposição de 24 h obteve-se uma Ra de 2,58 nm para uma área de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , que é apresentada em uma micrografia em 3D e 2 D da topografia da área analisada na Figura 6.23. O que indica, por AFM, uma superfície virtualmente livre de defeitos que ainda se pode continuar com o crescimento sem a necessidade de um tratamento mecânico rigoroso da superfície. É importante mencionar que a cavidade do

porta-substrato permitiu o controle de crescimento nas laterais sem a formação do anel de diamante policristalino conforme também mostrado na micrografia obtida por SEM-FEG (Figura 6.20). Por conseguinte, até nesta etapa é possível se obter um filme com baixo estresse e com um bom controle dos defeitos, inclusive na deposição que pode ser realizada de forma contínua e sem interrupção.

Figura 6.23 - Micrografia por AFM para SCD CVD (3x3x0,3 mm) após 24 h de crescimento.

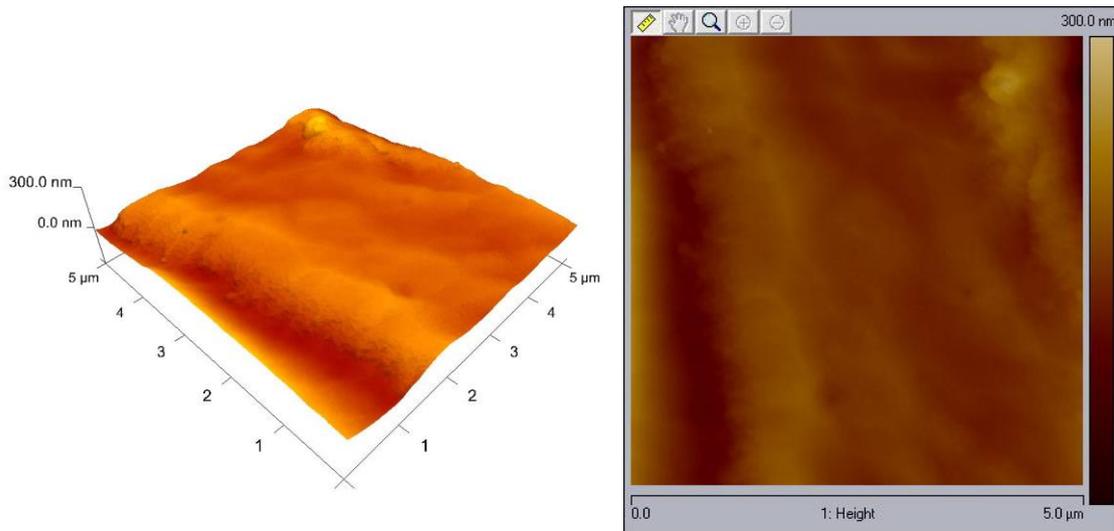


Fonte: Produção pelo autor.

Após 46 h de crescimento do SCD, novamente a superfície foi avaliada para uma área de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , como é mostrado na micrografia 2D e 3D da topografia da superfície na qual foi obtida uma rugosidade de 21,8 nm (Figura 6.24). De acordo com a literatura é normal o aumento da rugosidade devido à incorporação de novos defeitos que podem ser por alterações na deposição, tais como: temperatura não uniforme, inclusões de nitrogênio, silício e/ou do material do porta-substrato, entre outros fatores.

Por outro lado, a literatura tem reportado estudos da incorporação de oxigênio na mistura gasosa para a obtenção de filmes de diamante de alta qualidade, como consequência, da formação de novas espécies o que permite um ataque maior das ligações de carbono do tipo  $\text{sp}^2$ , do que o hidrogênio atômico [61]. Desta maneira, é possível se obter filmes quase incolores, minimizando a formação de fissuras no cristal e com uma morfologia superficial suave [61].

Figura 6.24 - Imagem por AFM para SCD após 46 horas de crescimento.



Fonte: Produção pelo autor.

## 6.5.2 Caracterização estrutural e cristalina

Neste item foram avaliadas as características estruturais e cristalinas do SCD por Raman, DRX e FTIR.

### \* Espectroscopia de Espalhamento Raman

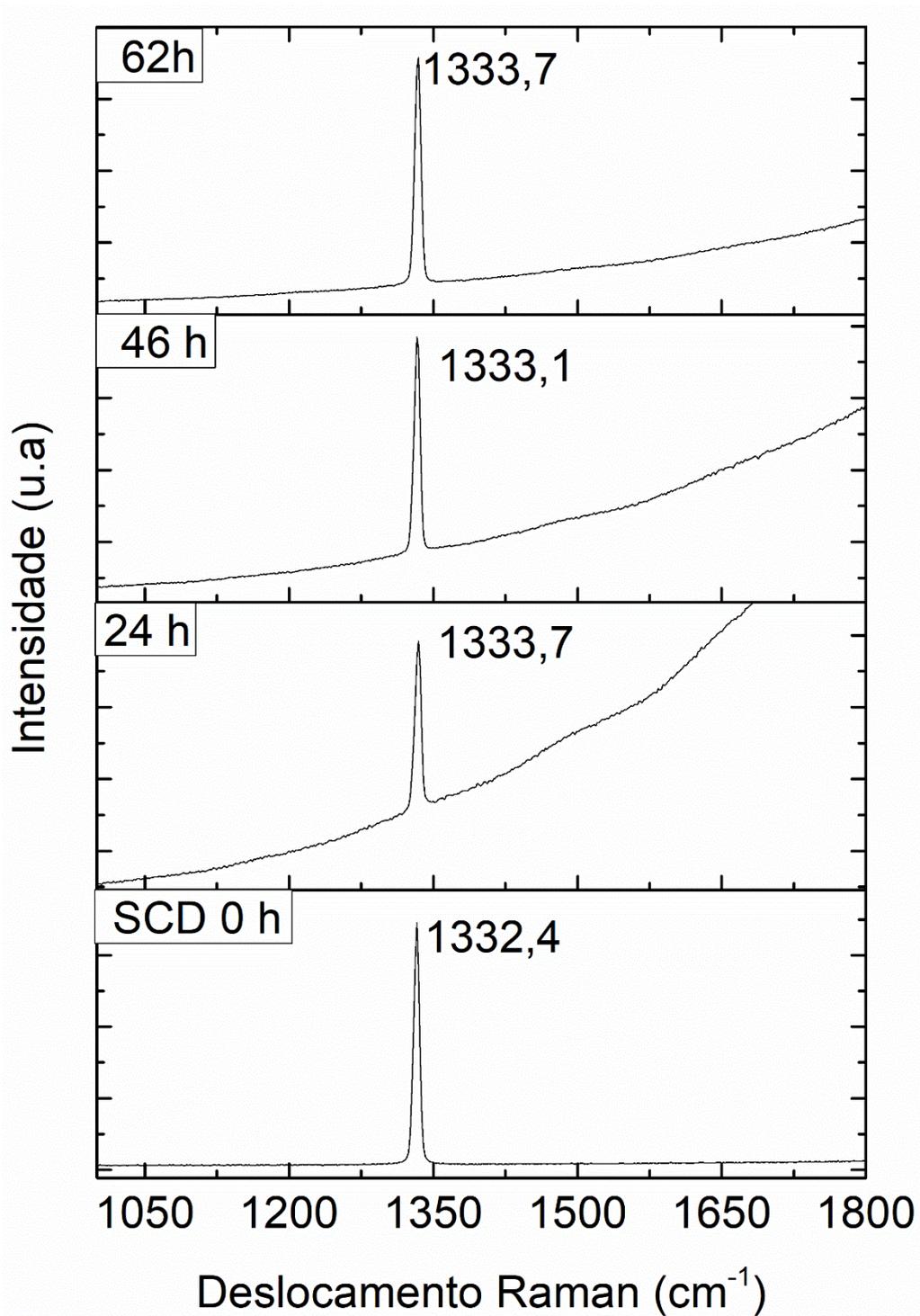
Na Figura 6.25 é mostrado os resultados da análise Raman para o SCD em cada uma das etapas de 0, 24, 46 e 62 h de crescimento na orientação cristalina [100], que apresentou um pico estreito sem a presença da banda G e D, conforme esperado.

O deslocamento Raman ficou entre 1332,4 e 1333,7  $\text{cm}^{-1}$  e a FWHM para o respectivo deslocamento Raman está entre 5,23 e 6,91  $\text{cm}^{-1}$ , (Figura 6.26). O resultado indica que o cristal possui estresse interno, mediana qualidade cristalina e não boa uniformidade. Pode-se comparar esses resultados com os obtidos na literatura que indicam baixo estresse interno, boa qualidade cristalina e boa uniformidade para uma FWHM na faixa de 3,5 a 4,1  $\text{cm}^{-1}$  [53].

Também foi apreciável a diminuição da fotoluminescência, que pode ser atribuído aos complexos neutros de nitrogênio [NV], incorporações de silício e também credita-se o

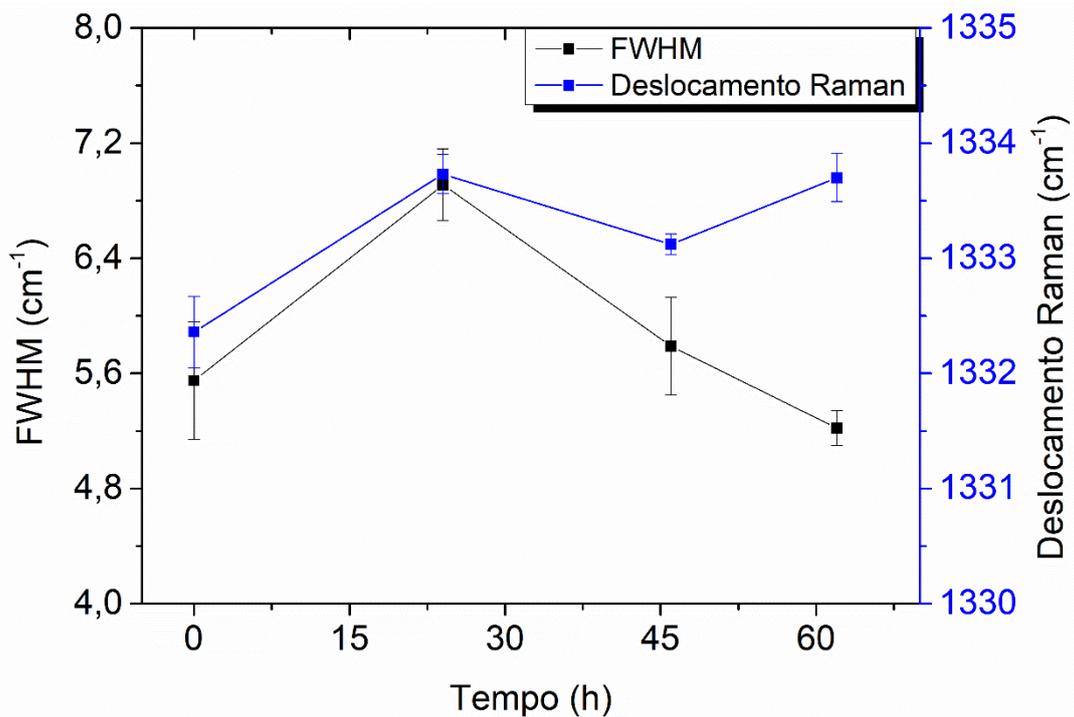
efeito a inclusões de molibdênio provenientes do porta-substrato por *sputtering*, para as três análises por Raman [90].

Figura 6.25 - Espectroscopia de espalhamento Raman para cada etapa de crescimento do SCD.



Fonte: Produção pelo autor.

Figura 6.26 - Variação ao longo do tempo de deposição do SCD da FWHM e o deslocamento Raman



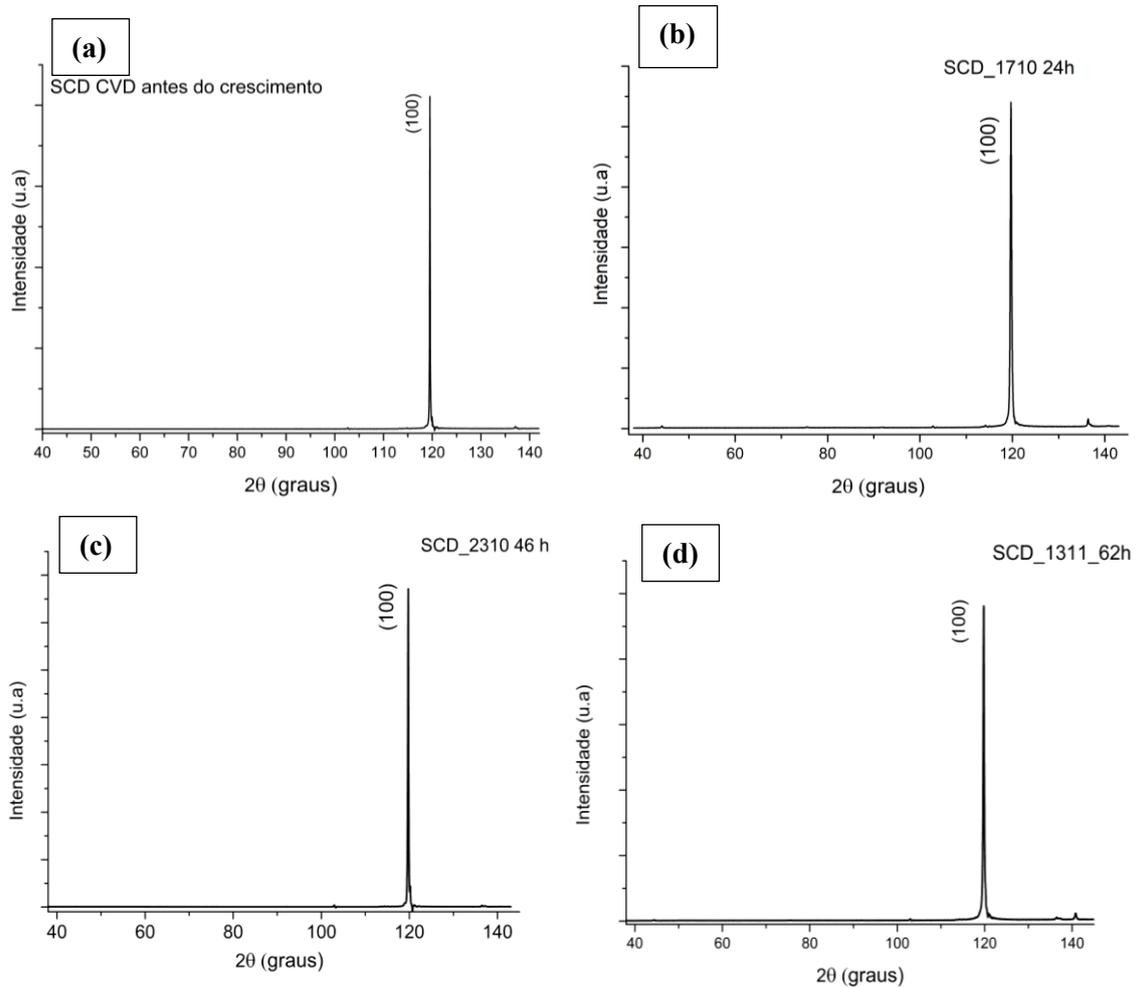
Fonte: Produção pelo autor.

#### \* DRX e HRXRD

Foi avaliada a qualidade cristalina por DRX através do controle do(s) plano(s) de crescimento para cada etapa de deposição, no qual executou-se uma varredura do ângulo  $2\theta$  entre  $38$  e  $144^\circ$  (ver Figura 6.27). Foi irradiando todo o cristal com o ajuste da máscara e da fenda de acordo ao tamanho da amostra e também foi adotada a configuração da óptica *Bragg Brentano*. As Figura 6.27 (b,c,d), mostram que não houve a formação de outros planos cristalinos a partir da semente monocristalina (Figura 6.27a). Foi identificado um único plano de difração para  $2\theta$  em  $119,5^\circ$  com um pico intenso agudo correspondente ao plano (400), ou seja, de acordo com as condições de crescimento estabelecidas que favoreceram a deposição do SCD na fase  $\langle 100 \rangle$ .

As análises por DRX confirmaram o não crescimento em outras direções diferentes do plano (400), isto é, a borda rugosa não apresentou a presença de diamante policristalino, entretanto, acreditamos que talvez esteja em pequenas quantidades que não foram perceptíveis pela caracterização. Mesmo assim, a formação de novos grãos na região anel do substrato continuou com o padrão de crescimento na direção cristalográfica descrita.

Figura 6.27 - Difração de raios -X para SCD. (a) antes do crescimento. (b) 24 h. (c) 46 h. (d) 62h.

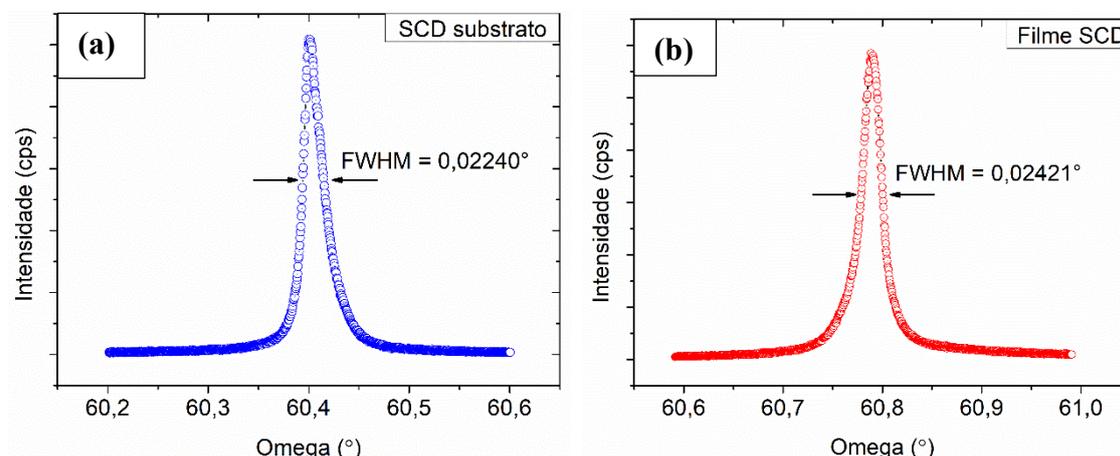


Fonte: Produção do autor.

Por difração de Raios-X de alta resolução, usando a configuração da ótica *Rocking Curve*, foi varrido o ângulo  $\omega$  no qual se obteve a largura meia-altura do substrato, tanto do filme em  $0,02240$  quanto em  $0,0242^\circ$ , respectivamente (ver Figura 6.28 (a,b)). Esses resultados indicam a deposição de um cristal de alta qualidade devido à simetria do pico varrido no ângulo  $\omega$  que podem ser considerados como cristais perfeitos de acordo com os padrões e resultados encontrados em trabalhos prévios [88,98]. O aumento do ângulo no FWHM pode implicar que o cristal possui um grau e poli-cristalinidade ou geminação, contudo, não foi observado isso nos nossos resultados, tomando como referência o resultado obtido em outros trabalhos [46]. Os resultados obtidos na caracterização FWHM indicam um cristal de boa qualidade que em contrapartida pode apresentar uma alta densidade de

discordâncias (*dislocations*) na qual é preciso realizar um estudo mais profundo que depende do tipo de aplicação que será dada para o SCD [98].

Figura 6.28 - Difração de HRXRD o diamante monocristalino (a) substrato e (b) filme.



Fonte: Produção do autor.

#### \* Espectroscopia por FTIR

O monocristal CVD e o substrato mostraram características importantes na faixa de absorção do IV ( $4000 - 450 \text{ cm}^{-1}$ ). O espectro FTIR da Figura 6.29 está dividindo este intervalo em três zonas conhecidas denominadas região um, dois e três dos fônons com base às ligações químicas dos átomos de carbono (e quaisquer impurezas) dentro da rede do diamante que vibram quando são expostas à energia infravermelha [63].

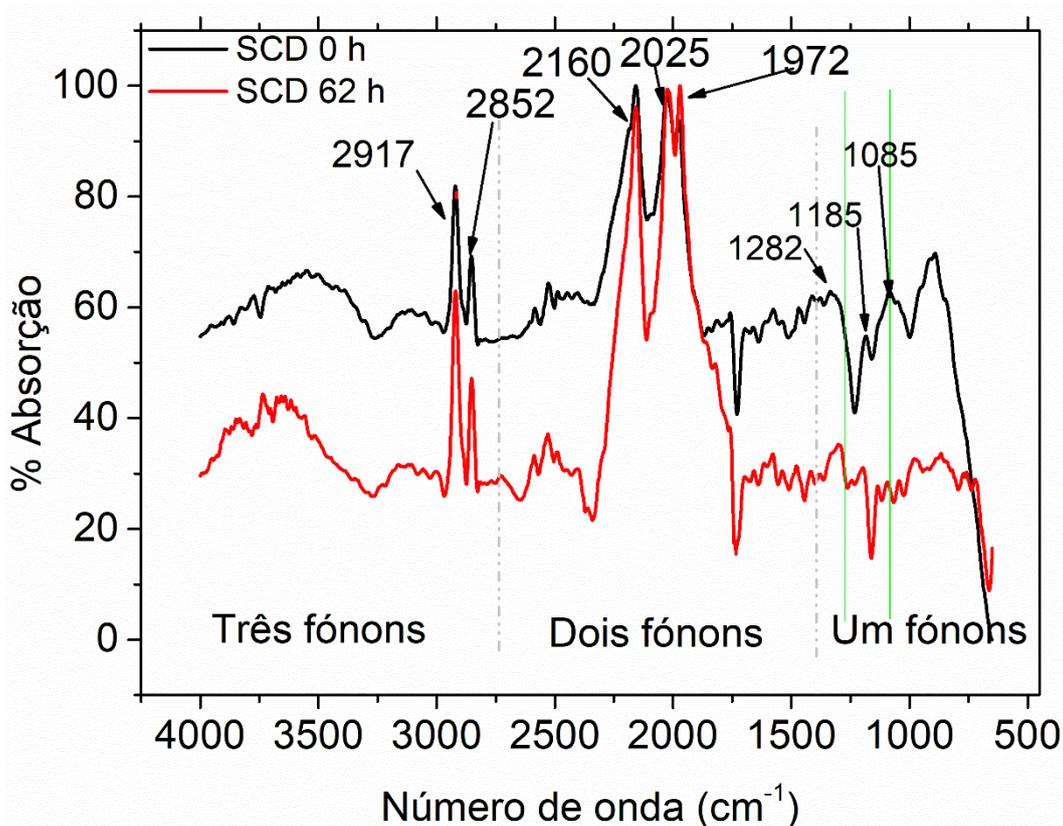
Na região de um fóton, ver Figura 6.29, foi constatada a ausência de absorção de fótons, entre  $1100$  e  $1500 \text{ cm}^{-1}$  (para as duas amostras) pode indicar a ausência de impurezas de nitrogênio isoladas ou nitrogênio substitucional em centros de carbono, especialmente pela absorção de picos altos e agudos em  $1130$  e  $1344 \text{ cm}^{-1}$ , isto quer dizer, que tanto o filme como o substrato não possuem características próprias de um diamante do tipo Ib [63]. Por outro lado, foram identificados agregados de nitrogênio devido à aparição da banda em  $1282 \text{ cm}^{-1}$  muito tênue que é característico de um diamante classificado do tipo IaA [99]. Em adição não observou-se a presença do pico em  $1458 \text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuído ao modo de flexão de CH e também a banda -OH centrada em  $1050 \text{ cm}^{-1}$  [87].

Foram identificadas as bandas de absorção de dois fótons na faixa de  $1500$  a  $2800 \text{ cm}^{-1}$  centrados um em  $2160 \text{ cm}^{-1}$ , outro em  $2025 \text{ cm}^{-1}$  e um terceiro em  $1972 \text{ cm}^{-1}$ . Isso foi

notado tanto na semente como no filme devido às absorções multifônicas que são modos de vibração intrínseca do diamante [87,98].

Estima-se que o filme obtido pode ser classificado como do tipo Ia com impurezas de nitrogênio, provavelmente em forma de aglomerados de nitrogênio de acordo à literatura e é o esperado para filmes monocristalinos crescidos via micro-ondas [63]. Também, observou-se para as duas amostras, a presença dos picos de absorção em 2852 e em 2917  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem às vibrações de estiramento características de hidrocarbonetos na forma de  $\text{sp}^3\text{-CH}_2$ , isto para a região de três fônons.

Figura 6.29 - FTIR para um substrato de diamante CVD sem crescimento e após 62 h de deposição do SCD.



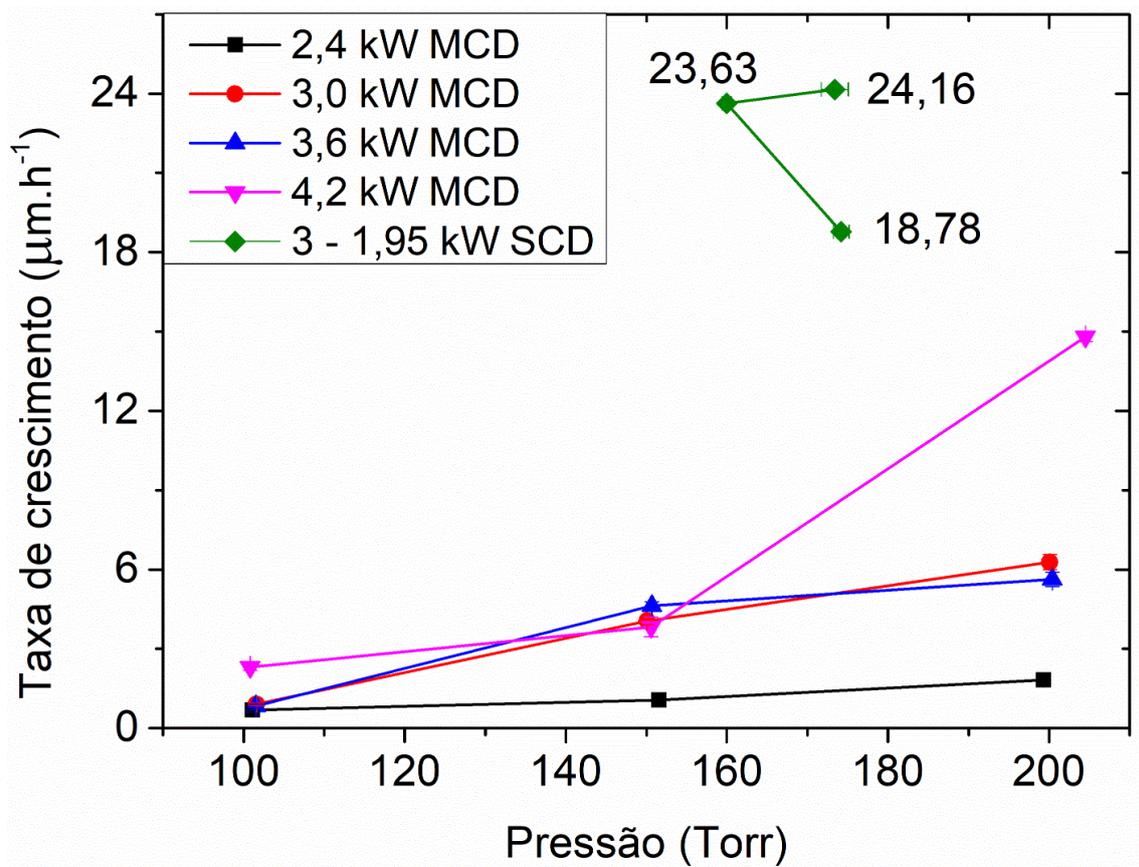
Fonte: Produção do autor.

Na Figura 6.30 é mostrada a taxa de crescimento do SCD comparada com o MCD, onde obteve-se de 18 a 24  $\mu\text{m}/\text{h}$  para o monocristal (ver Tabela 6.2). Essa taxa de deposição foi superior a encontrada na literatura. O uso de uma elevada pressão e potência de micro-ondas, permitiu a obtenção de altas densidades de potência que por conseguinte favoreceu a formação do radical  $\text{C}_2$ . Dessa forma, esse radical fez parte do crescimento de um filme

de alta qualidade. Entretanto, a qualidade da deposição homoepitaxial do filme tem relacionamento com o fato de ter sido mantido constante a temperatura, bem como, a pressão interna e a composição do gás, a fim de garantir a uniformidade do crescimento epitaxial. Além disso, a superfície orientada no plano (400) favoreceu o crescimento do SCD na mesma direção com alta qualidade e com altas taxas de crescimento [61].

### 6.5.3 Taxa de deposição e avaliação dos parâmetros de deposição

Figura 6.30 - Taxa de deposição para MCD e SCD vs a pressão.



Fonte: Produção pelo autor.

Foi um valor promissor a taxa de deposição obtida devido à concentração de carbono usada e a pressão interna, mostrando a eficiência do processo de deposição desenvolvido. Esses parâmetros adotados foram inferiores quando comparados com outros estudos nos quais foram usados um fluxo de gases maior a 200 sccm e com um percentual de carbono superior a 2% [19,74]. Este sucesso esteve bastante influenciado à configuração do porta-substrato implementado, que permitiu uma eficiente transferência de calor do substrato e

consequente à operação do reator em um regime mais eficiente que atingiu altas densidade de potência, parâmetro importante para a deposição de filmes de alta qualidade com elevadas taxas de crescimento [96]. Como se sabe, a taxa de crescimento está associada à concentração do conteúdo de carbono da mistura e no controle da temperatura do plasma, logo, pode ser relacionada com um longo caminho livre para o elétron percorrer. A temperatura pode ser controlada de várias formas como foi relatado na descrição do sistema implementado, mas o ajuste fino da potência incidente é essencial para conseguir manter uma temperatura constante durante todo o processo sem a variação dos outros parâmetros de deposição. Portanto, foi mantido a temperatura constante na faixa de 950-990 °C variando principalmente a potência e algumas outras poucas vezes a pressão interna.

Tabela 6.2 - Parâmetros de crescimento do SCD em semente de diamante CVD de (3x3x0,3 mm).

Amostra	Tempo	Rugosidade Ra	Espessura (µm)	Taxa de crescimento (µm/h)	Ganho de dimensões (mm)	Ganho de massa (g)	Taxa de crescimento mg/h
Sem tratamento	0 h	1,1 nm	300	-	3 x 3	-	-
SCD_1709	24 h	2,58 nm	580	24,16	0,90 x 0,90	0,026	1,09 mg/h
SCD 2310	46 h	21,8 nm	1100	23,63	0,6 x 0,7	0,0342	1,56 mg/h
SCD 1311	62 h	-	1400	18,78	0,3 x 0,4	0,0173	1,08 mg/h

Fonte: Produção do autor.

Em contrapartida, foi possível identificar dois parâmetros fundamentais que desempenham um papel importante para que seja obtido um monocristal de elevada qualidade, isto é, o controle do nível de potência de micro-ondas em função do tempo de deposição e a adequação da geometria do porta-substrato [47,96]. Uma das vantagens observadas no porta-substrato de cavidade é que permite o crescimento do SCD nas laterais aumentando a área de deposição e diminuindo o estresse. Após 46 h de deposição observou-se que o crescimento do aro de diamante policristalino foi favorecido operando o reator em altas pressões (>150 Torr). De acordo com a literatura esse efeito na borda do substrato pode ser controlado com a diminuição da pressão, isto é, operar com o sistema na faixa de pressão de 130-160 Torr [47].

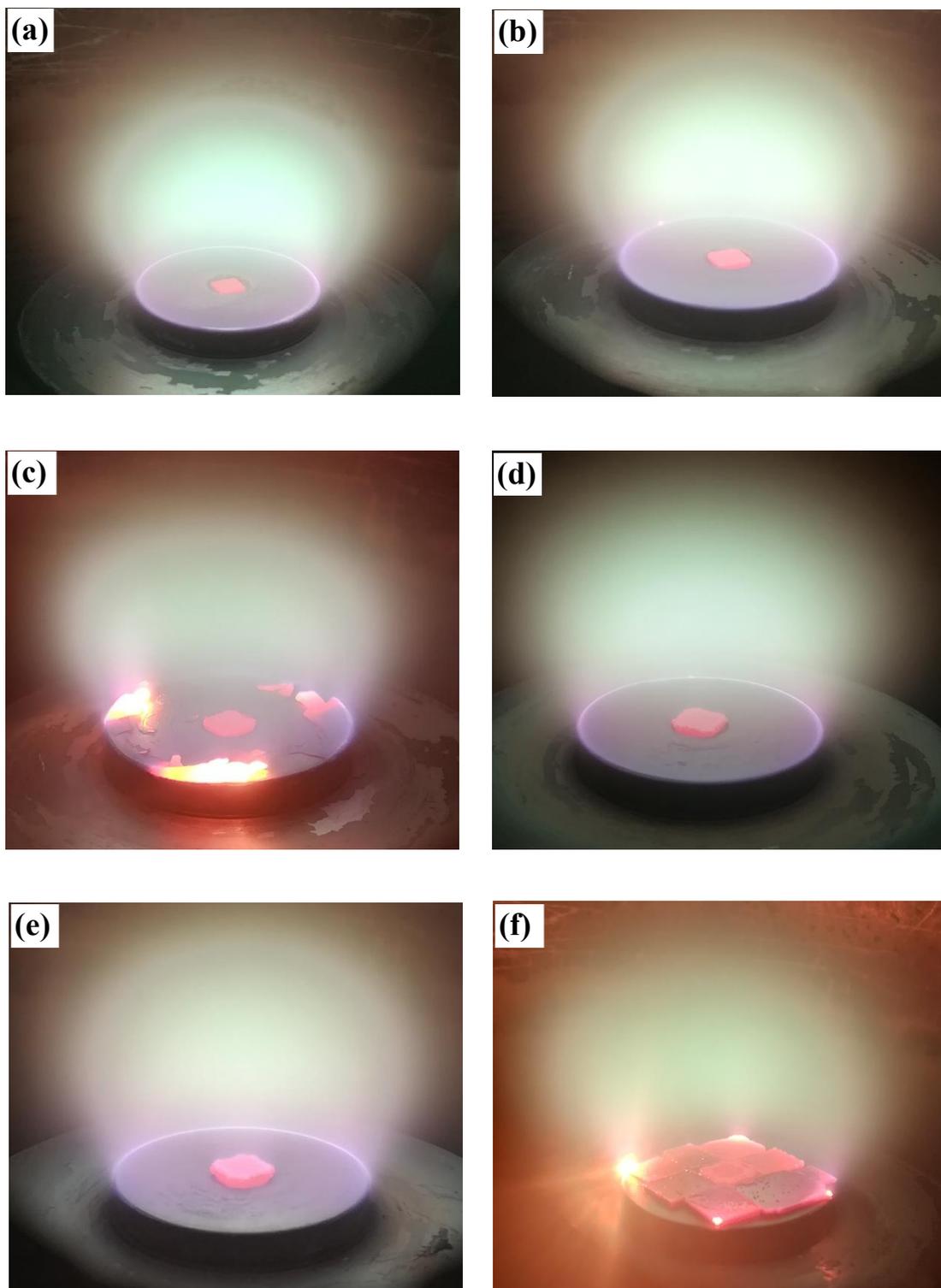
A evolução do processo de crescimento é apresentada na Figura 6.31 para 0, 12, 24, 36, 46 e 62 horas de deposição, onde em cada uma destas faixas de tempo é apreciável tanto

o ganho da espessura como também o incremento nas laterais. Nas primeiras 24 horas de deposição o substrato ainda não foi exposto diretamente à descarga de plasma, mas na medida em que a deposição prosseguiu o plasma passou a se posicionar no topo da superfície do substrato, o que tornou difícil o controle da temperatura e da estabilidade do sistema, isso é, devido à diferença de altura do diamante com relação à superfície plana do porta-substrato (Figura 6.31 (d,e)). Nessas imagens, são mostradas as bordas mais brilhantes do substrato dando início à formação de pontos quentes após 36 h de deposição. O resultado está em conformidade com a literatura na qual esse tipo de ponto quente é geralmente observado após 24 h de deposição e pode resultar em fuga térmica afetando tanto a taxa de crescimento como também permitindo a formação de grafite [69].

Uma forma de solucionar esse problema experimentalmente foi colocar peças de silício de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  de espessura (equivalente à sobressalente do filme) fora da cavidade e em volta do substrato para minimizar assim a exposição direta do substrato aos campos elétricos da descarga (Figura 6.31(f)). Após 16 h de operação com esta modificação do dielétrico no porta-substrato foi observada a formação de pontos quentes sobre as bordas afiadas de algumas peças de silício o que interrompeu o processo de deposição (Figura 6.31f) e afetou a taxa de crescimento como foi notado anteriormente [69].

Finalmente para todo o processo de crescimento de 62 h, foi obtido um monocristal de diamante com elevada qualidade cristalina (Figura 6.28(b)), com uma espessura na secção reta em aproximadamente 1,4 mm, massa de 17,3 mg (Tabela 6.2) e de ótima qualidade estrutural com relação as ligações das hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$ , corroborado por espectroscopia de espalhamento Raman. Tomando como referência que um quilate (ct) equivale a 0,2 gramas, a massa total do filme foi de 0,0173 gramas, valor que é dividido pelas 0,2 gramas, tornou possível estimar que o filme equivalente a 0,087 ct, aproximadamente, e um tamanho de  $4,8 \times 5,0 \times 1400 \text{ mm}^3$  (Figura 6.21c).

Figura 6.31 - Distribuição do plasma para o crescimento do SCD antes e depois de cada etapa de deposição.  
Em (a) 0 h, (b) 12 h, (c) 24 h, (d) 36 h, (e) 46 h e (f) 62 h.



Fonte: Autor

## 7 CONCLUSÕES

Estudou-se o crescimento de filmes de diamante monocristalino pela técnica de deposição química na fase de vapor assistida por plasma de micro-ondas de 2,45 GHz de alta potência (6 kW) a partir de uma mistura gasosa de elevada pureza de hidrogênio e metano ( $H_2/CH_4$ ), apresentando boa qualidade cristalina. Portanto, o objetivo principal deste trabalho foi alcançado.

Obteve-se ótimos parâmetros para a deposição do diamante policristalino com boa taxa de crescimento e boa qualidade o que permitiu estabelecer condições para o crescimento do SCD. Desta forma, pode-se estimar que as melhores condições que favorecem a cinética de crescimento do diamante policristalino relacionando a qualidade do filme estão acima de 150 Torr de pressão interna, 3,6 kW de potência incidente e uma temperatura superior a 850 °C. A temperatura é um parâmetro fundamental que influencia na qualidade do filme, como também, a morfologia.

Obteve-se altas densidades de plasma ( $1000 W/cm^3$ ) com bom controle da temperatura apesar de ser bastante elevada e permitiu-se obter uma taxa de deposição de 16  $\mu/h$  para o MCD e 18-24  $\mu/h$  para o SCD com alta qualidade cristalina e estrutural. Porém, foram identificadas algumas impurezas incorporadas na estrutura cristalina do filme, tais como, o nitrogênio reduzindo a qualidade para um diamante do tipo IaA.

A rugosidade é um parâmetro importante para o controle da qualidade do filme, tanto que percebeu-se que para cada uma das etapas de crescimento, esta incrementava. Para as últimas horas de crescimento o filme apresentava uma topografia variada, ou seja, regiões que apresentaram maior taxa de crescimento, especialmente as bordas referentes à região central do substrato.

Após 46 h de deposição identificou-se a presença de pontos quentes no filme pelo que interferiu na taxa de crescimento nas últimas 16 h de deposição, devido à exposição direta do substrato aos campos elétricos da descarga.

Obteve-se o crescimento do SCD de boa qualidade cristalina e estrutural de um cristal com dimensões aproximadas de 4,8 x 5,0 x 1,4  $mm^3$  que resultou em 0,385 ct, com algumas incorporações de impurezas pela primeira vez em nosso laboratório.



## 8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Estudar o ataque do hidrogênio no diamante para o desenvolvimento de novas metodologias no acondicionamento das superfícies de deposição minimizando os sulcos de corrosão e aprimorando a alta qualidade estrutural e cristalina do SCD. Estudo da origem de discordâncias (*dislocations*) no filme para evita-las e obter um cristal livre de tensões internas.

Estudar em maior profundidade a formação de complexos de vacância de nitrogênio neutros  $[N-V]^0$  e os complexos de vacância de nitrogênio carregados  $[N-V]^-$ , como também, o possível efeito nas propriedades ópticas. Assim, consegue-se um controle mais rigoroso dos parâmetros de deposição para a produção de diamante monocristalino de grau óptico e eletrônico.

Estudar a deposição do SCD para uma maior área de deposição em uma única peça, isto é, a junção de vários substratos de alta qualidade cristalina, na forma de mosaico para a formação de um monocristal de grande área de superfície, visando a possível aplicação em lentes para telescópicos, laser e janelas ópticas para transmissão de amplo espectro (Raios-X - IV).



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BACHMANN, P.K.; VAN ENCKEVORT, W. Diamond deposition technologies. **Diamond and Related Materials**, v. 1, p.1021–1034, 1992. DOI:10.1016/0925-9635(92)90073-W.
- [2] Union Carbide Corp. William G. Eversole; N.Y. Kenmore. **Synthesis of Diamond**, US3030188A, Ser. No. 750,309, 23 July 1958, No. 154,838,17 Apr. 1962.
- [3] BUNDY, F.P.; HALL, H.T.; STRONG, H.M.; WENTORF, R.H. Man-made diamonds. **Nature**, v. 176, p. 51, 1955. DOI:10.1038/176051a0.
- [4] SPITSYN, B.V.; BOUILOV, L.L.; DERJAGUIN, B.V. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces. **Journal of Crystal Growth**, v. 52, p. 219–226, 1981. DOI:10.1016/0022-0248(81)90197-4.
- [5] MASTSUMOTO, S.; SATO, Y.; KAMO, M.; SETAKA, N. Vapor deposition of diamond particles from methane. **Journal of Applied Physics**, v. 21, p. L183–L185, 1982. DOI:10.1143/JJAP.21.L183.
- [6] KAMO, M.; SATO, Y.; MATSUMOTO, S.; SETAKA, N. Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma. **Journal of Crystal Growth**, v. 62, p. 642–644, 1983. DOI:10.1016/0022-0248(83)90411-6.
- [7] SILVA, F.; GICQUEL, A.; TARDIEU, A.; CLEDAT, P. CHAUVEAU, T. Control of an MPACVD reactor for polycrystalline textured diamond films synthesis: role of microwave power density. **Diamond and Related Materials**, v. 5, p. 338–344, 1996. DOI:10.1016/0925-9635(95)00428-9.
- [8] TRAVA-AIROLDI, V.J.; RODRIGUES, C.R.; FUKUI, M.; BARANAUSKAS, V. Characterization of diamond films deposited by hot-filament CVD using CF<sub>4</sub> as doping gas by Raman spectroscopy, FTIR spectroscopy, and atomic force microscopy. **Diamond Optics**, v. 1759, p. 87–96, 1992. DOI:10.1117/12.130764.
- [9] TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J.; PEÑA, A.F.V.; LEITE, N.F.; BARANAUSKAS, V.; SALVADORI, M.C. Columnar CVD diamond growth structure on irregular surface substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 4, p. 1255–1259, 1995. DOI:10.1016/0925-9635(95)00308-8.
- [10] TOKUSHIMA, Y. S.; TACHIBANA, T.; NISHIMURA, K.; MYATA, K.; YOKOTA, Y.; KOBASHI, K. Methods for Manufacturing Monocrystalline Diamond Films. USA PI: 5814149, 1998.
- [11] FREUND, A.K.; HOSZOWSKA, J.; SELLSCHOP, J.P.F.; BURNS, R.C.; REBAK, M. Recent developments of high quality synthetic diamond single crystals for synchrotron X-ray monochromators. **Nuclear Instruments Methods in Physics Research Section A Accelerator, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 467/468, p. 384–387, 2001. DOI:10.1016/S0168-9002(01)00331-X.

- [12] VINS, V.G.; YELISSEYEV, A.P.; SMOVZH, D.V.; NOVOPASHIN, S.A. Optical properties of CVD single crystal diamonds before and after different post-growth treatments. **Diamond and Related Materials**, v. 86, p. 79–86, 2018. DOI:10.1016/j.diamond.2018.04.022.
- [13] GU, T. Optical defects in milky type IaB diamonds. **Diamond and Related Materials**, v. 89, p. 322–329, 2018. DOI:10.1016/j.diamond.2018.09.010.
- [14] YAN, X.; WEI, J.; AN, K.; ZHAO, Y.; LIU, J.; CHEN, L.; HEI, L.; LI, C. Quantitative study on graphitization and optical absorption of CVD diamond films after rapid heating treatment. **Diamond and Related Materials**, v. 87, p. 267–273, 2018. DOI:10.1016/j.diamond.2018.04.011.
- [15] ZAMBONI, I.; PASTUOVIC, Ž.; JAKSIC, M. Radiation hardness of single crystal CVD diamond detector tested with MeV energy ions. **Diamond and Related Materials**, v. 31, p. 65–71, 2013. DOI:10.1016/j.diamond.2012.11.002.
- [16] BOUSSADI, A.; TALLAIRE, A.; KASU, M.; BARJON, J.; ACHARD, J. Reduction of dislocation densities in single crystal CVD diamond by confinement in the lateral sector. **Diamond and Related Materials**, v. 83, p. 162–169, 2018. DOI:10.1016/j.diamond.2018.02.010.
- [17] AHARONOVICH, I.; LEE, J.C.; MAGYAR, A.P.; BUCKLEY, B.B.; YALE, C.G.; AWSCHALOM, D.D. Homoepitaxial growth of single crystal diamond membranes for quantum information processing. **Advanced Materials**, v. 24, 2012. DOI:10.1002/adma.201103932.
- [18] LU, J.; GU, Y.; GROTH, T.A.; SCHUELKE, T.; ASMUSSEN, J. Experimentally defining the safe and efficient, high pressure microwave plasma assisted CVD operating regime for single crystal diamond synthesis. **Diamond and Related Materials**, v. 37, p. 17–28, 2013. DOI:10.1016/j.diamond.2013.04.007.
- [19] CHARRIS, A.; NAD, S.; ASMUSSEN, J. Exploring constant substrate temperature and constant high pressure SCD growth using variable pocket holder depths. **Diamond and Related Materials**, v. 76, p. 58–67, 2017. DOI:10.1016/j.diamond.2017.04.010.
- [20] MORO, J.R.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; ALVES, A.R. Crescimento de diamante CVD em substratos de silício de grande área. **Metals and Materials**, v. 63, p. 279–285, 2010.
- [21] TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J.; SANTOS, L.V.; MORO, J.R.; LEITE, N.F. Studies of molybdenum surface modification for growth of adherent CVD diamond film. **Materials Research**, v.6, p.305–309, 2003. DOI:10.1590/S1516-14392003000200028.
- [22] SILVA, A.A.; PINHEIRO, R.A.; RAZZINO, C. A.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J. Thin-film nanocomposites of BDD/CNT deposited on carbon fiber, **Diamond and Related Materials**, v. 75, p. 116–122, 2017. DOI:10.1016/j.diamond.2017.02.017.
- [23] TRAVA-AIROLDI, V.; CORAT, E.J.; FERREIRA, N. CVD-diamond: an

- overview of research and development at INPE. **Journal of Physics**, v. 27, p. 88–92, 1997. Disponível em: [http://www.sbfisica.org.br/bjp/files/v27a\\_88.pdf](http://www.sbfisica.org.br/bjp/files/v27a_88.pdf).
- [24] TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J.; BARANAUSKAS, V. Diamond chemical vapor deposition: emerging technology for tooling applications. **Key Engineering Materials**, v. 138/140, p. 195–244, 1997. DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.138-140.195.
- [25] TRAVA-AIROLDI, V.J.; MORO, J.R.; CORAT, E.J.; GOULART, E.C.; SILVA, A.P.; LEITE, N.F. Cylindrical CVD diamond as a high-performance small abrading device. **Surface and Coatings Technology**, v. 108/109, p. 437–441, 1998. DOI:10.1016/S0257-8972(98)00590-8.
- [26] TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J.; DEL BOSCO, E.; LEITE, N.F. Hot filament scaling-up for CVD diamond burr manufacturing. **Surface and Coatings Technology**, v. 76/77, p.797–802, 1995. DOI:10.1016/0257-8972(95)02666-5.
- [27] CAMPOS, R.A.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; BAGNATO, O.R.; MORO, J.R.; CORAT, E.J. Development of nanocrystalline diamond windows for application in synchrotron beamlines. **Vacuum**, v. 89, p. 21–25, 2013. DOI:10.1016/j.vacuum.2012.09.007.
- [28] DAMM, D.D.; CONTIN, A.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; VASCONCELOS, G.; BARQUETE, D.M.; CORAT, E.J. Synthesis of vanadium interface for HFCVD diamond deposition on steel surface. **Materials Research**. v. 20, p. 248–253, 2017. DOI:10.1590/1980-5373-mr-2016-1053.
- [29] SILVA NETO, J.V.; RODRÍGUEZ, L.A.A.; FRAGA, M.A.; CONTIN, A.; CAMPOS, R.A.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. WC-Co substrate preparation and deposition conditions for high adhesion of CVD diamond coating. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 35, p. 53, 2016. DOI:10.17563/rbav.v35i1.1015.
- [30] FRAGA, M.A.; CONTIN, A.; SAVONOV, G.S.; BARBOSA, D.C.; PESSOA, R.S.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Addressing the properties of ultranano- and microcrystalline CVD diamond films grown on 4H-SiC substrates. **Materials Science Forum**, v. 924, p. 927–930, 2018. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.924.927.
- [31] CHANDRAN, M. Synthesis, characterization, and applications of diamond films. In: YARAGALLA, S.; MISHRA, R.; THOMAS, S.; KALARIKKAL, N.; MARIA, H. J. **Carbon-based nanofillers and their rubber nanocomposites**. Amsterdam: Elsevier, 2019. p. 183–224. DOI:10.1016/B978-0-12-813248-7.00006-7.
- [32] SHIKATA, S. Single crystal diamond wafers for high power electronics. **Diamond and Related Materials**, v. 65, p. 168–175, 2016. DOI:10.1016/j.diamond.2016.03.013.
- [33] SPEAR, K. E; DISMUKES, J. P.(Ed.). **Synthetic diamond: emerging CVD science and technology**. New Jersey: John Wiley and Sons, 1994.

- [34] DAVIS, R.F. **Diamond films and coatings: development, properties, and applications.** North Carolina: Noyes, 1993.
- [35] LEITE, C.R. **Mineralogia e cristalografia do diamante do Triângulo Mineiro.** 1969. 107p. Tese (Doutorado em Mineralogia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1969.
- [36] YAMADA, H. Diamond. In: FORNARI, R. (Ed.). **Single crystals of electronic materials: growth and properties.** Amsterdam: Elsevier, 2019. p. 331–350. DOI:10.1016/B978-0-08-102096-8.00010-0.
- [37] BACHAMANN, P. K.; MESSIER, R. Emerging technology of diamond thin films. **Chemistry and Engineering. News**, v. 67, p. 24–39, 1989. DOI:10.1145/71575.71576.
- [38] BROWN, W.D.; BEERA, R.A.; NASEEM, H.A.; MALSHE, A.P. State-of-the-art synthesis and post-deposition processing of large area CVD diamond substrates for thermal management. **Surface and Coatings Technology**, v. 86/87, p. 698–707, 1996. DOI:10.1016/S0257-8972(96)03005-8.
- [39] MOKUNO, Y.; CHAYAHARA, A.; SODA, Y.; HORINO, Y.; FUJIMORI, N. Synthesizing single-crystal diamond by repetition of high rate homoepitaxial growth by microwave plasma CVD. **Diamond and Related Materials**, v. 14, p. 1743–1746, 2005. DOI:10.1016/j.diamond.2005.09.020.
- [40] MALLIK, A.K. Microwave plasma CVD grown aingle crystal diamonds: a review. **Journal of Coating Science and Technology**, v. 3, p. 75–99, 2016. DOI:10.6000/2369-3355.2016.03.02.4.
- [41] TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J.; MORO, J.R. Studies of CVD diamond applications as ultrasound abrading devices in odontology and related uses. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, p. 71–74, 2006. DOI:10.17563/rbav.v25i2.70.
- [42] NEOCOET. **Neodiam-single crystal.** Disponível em: <http://neocoat.ch/en/products/neodiam-singlecrystal>. Acesso em; 23 nov. 2018.
- [43] APPLIED DIAMOND INC. **Products.** Disponível em: <http://usapplieddiamond.com/products/>. Acesso em: 25 jun. 2018.
- [44] LIU, H.; DANDY, D.S. **Diamond chemical vapor deposition: nucleation and early growth stages.** Colorado: Noyes Publications, 1996.
- [45] DISCHLER, B.; WILD, C. (Ed.). **Low-pressure synthetic diamond.** Berlin: Springer, 1998. DOI:10.1007/978-3-642-71992-9.
- [46] YAN, C.-S.; VOHRA, Y.K.; MAO, H. -K.; HEMLEY, R.J. Very high growth rate chemical vapor deposition of single-crystal diamond. **Proceeding of the National Academy of Sciences**, v. 99, p. 12523–12525, 2002. DOI:10.1073/pnas.152464799.
- [47] NAD, S.; GU, Y.; ASMUSSEN, J. Growth strategies for large and high quality single crystal diamond substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 60, p. 26–34, 2015. DOI:10.1016/j.diamond.2015.09.018.

- [48] HAASE, A.; PETERS, A.; ROSIWAL, S. Growth and thermoelectric properties of nitrogen-doped diamond/graphite. **Diamond and Related Materials**, v. 63, p. 222–226, 2016. DOI:10.1016/j.diamond.2015.10.023.
- [49] TALLAIRE, A.; MILLE, V.; BRINZA, O.; TRAN THI, T.N.; BROM, J.M.; LOGUINOV, Y. KATRUSHA, A.; KOLIADIN, A.; ACHARD, J. Thick CVD diamond films grown on high-quality type IIa HPHT diamond substrates from new diamond technology. **Diamond and Related Materials**, v. 77, p. 146–152, 2017. DOI:10.1016/j.diamond.2017.07.002.
- [50] KATO, Y.; TERAJI, T. Key technologies for device fabrications and materials characterizations. In: KOIZUMI, S.; UMEZAWA, H.; PERNOT, J.; SUZUKI, M. **Power electronics device applications of diamond semiconductors**. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 219–294. DOI:10.1016/B978-0-08-102183-5.00004-2.
- [51] MOKUNO, Y.; YAMADA, H.; CHAYAHARA, A. Diamond wafer technologies for semiconductor device applications. In: KOIZUMI, S.; UMEZAWA, H.; PERNOT, J.; SUZUKI, M. **Power electronics device applications of diamond semiconductors**. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 41–57. DOI:10.1016/B978-0-08-102183-5.00001-7.
- [52] ACHARD, J.; TALLAIRE, A. Diamond wafer technologies for semiconductor device applications. In: KOIZUMI, S.; UMEZAWA, H.; PERNOT, J.; SUZUKI, M. **Power electronics device applications of diamond semiconductors**. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 1–26. DOI:10.1016/B978-0-08-102183-5.00001-7.
- [53] WU, G.; CHEN, M.-H.; LIAO, J. The influence of recess depth and crystallographic orientation of seed sides on homoepitaxial growth of CVD single crystal diamonds. **Diamond and Related Materials**, v. 65, p. 144–151, 2016. DOI:10.1016/j.diamond.2016.03.011.
- [54] GRACIO, J.J.; FAN, Q.H.; MADALENO, J.C. Diamond growth by chemical vapour deposition. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, p. 1–22, 2010. DOI:10.1088/0022-3727/43/37/374017.
- [55] ALVES, A.R.; AMORIM, A.; EICHENBERGER NETO, J.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J.; MORO, J.R. Filmes de diamante CVD em grandes áreas obtidos por crescimentos sucessivos em etapas, **Matéria**, Rio Janeiro, v. 13, p. 569–578, 2008. DOI:10.1590/S1517-70762008000300016.
- [56] GAVINIER, D.B. **Estudo do ambiente de crescimento de filmes nanoestruturados de diamante**. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009. Disponível em: <http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/08.14.15.37>.
- [57] SILVA, W.D.M. **Estudo do crescimento de filme de diamante através do ataque à grafite pelo hidrogênio em um reator de deposição química a vapor ativado por filamento quente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto

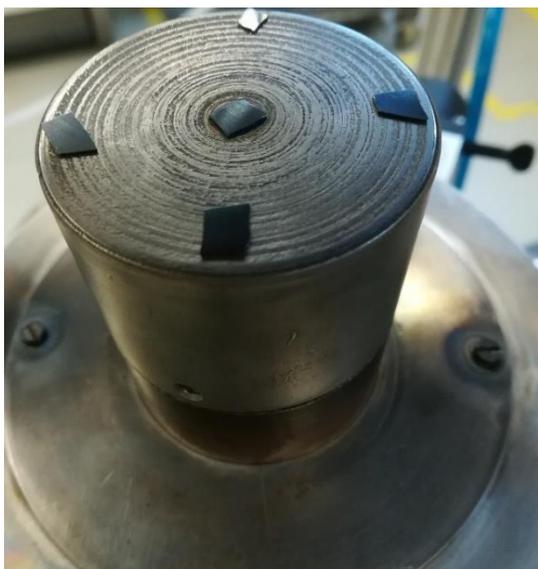
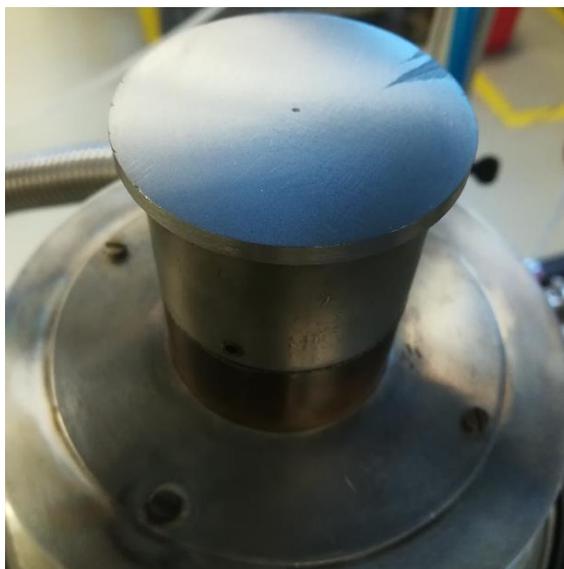
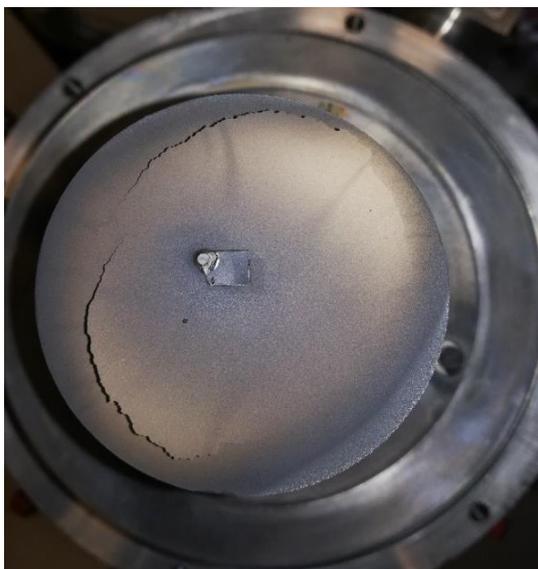
- Nacional de Pesquisa Espaciais, São José dos Campos, 2008. Disponível em: <http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2008/02.12.12.07>.
- [58] BARROS, R.D.C.M.; RIBEIRO, M.C.; AN-SUMODJO, P.T.; JULIÃO, M.S.D.S.; SERRANO, S.H.P.; FERREIRA, N.G. Filmes de diamante CVD dopado com boro: parte I: histórico, produção e caracterização. **Química Nova**, v. 28, p. 317–325, 2005. DOI:10.1590/S0100-40422005000200024.
- [59] GU, Y.; LU, J.; GROTHJOHN, T.; SCHUELKE, T. ASMUSSEN, J. Microwave plasma reactor design for high pressure and high power density diamond synthesis. **Diamond and Related Materials**, v. 24, p. 210–214, 2012. DOI:10.1016/j.diamond.2012.01.026.
- [60] YAMADA, H.; CHAYAHARA, A.; MOKUNO, Y. Effect of Ar addition on uniformity of diamond growth by using microwave plasma chemical vapor deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 87, p. 143–148, 2018. DOI:10.1016/j.diamond.2018.05.017.
- [61] LIANG, Q.; YAN, C.; MENG, Y.; LAI, J.; KRASNICKI, S.; MAO, H.; HEMLEY, R.J. Recent advances in high-growth rate single-crystal CVD diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 18, p. 698–703, 2009. DOI:10.1016/j.diamond.2008.12.002.
- [62] LI, H.; YANG, K.; LIU, H.X.; ZHU, X.D. Optical and mass spectroscopic properties of microwave CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar plasma for diamond deposition in a resonance cavity. **Vacuum**, v. 147, p. 45–50, 2018. DOI:10.1016/j.vacuum.2017.10.012.
- [63] BREEDING, C.M.; SHIGLEY, J.E. The “Type” classification system of diamonds and its importance in gemology. **Gems and Gemology**, v. 45, p. 96–111, 2009. DOI:10.5741/GEMS.45.2.96.
- [64] ZUBKOV, V.I.; SOLOMNIKOVA, A.V.; POST, J.E.; GAILLOU, E.; BUTLER, J.E. Characterization of electronic properties of natural type IIb diamonds. **Diamond and Related Materials**, v. 72, p. 87–93, 2017. DOI:10.1016/j.diamond.2017.01.011.
- [65] SUMIYA, H.; TAMASAKU, K. Large defect-free synthetic type IIa diamond crystals synthesized via high pressure and high temperature. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 51, 090102, 2012. DOI:10.1143/JJAP.51.090102.
- [66] NAD, S.; ASMUSSEN, J. Analyses of single crystal diamond substrates grown in a pocket substrate holder via MPACVD. **Diamond and Related Materials**, v. 66, p. 36–46, 2016. DOI:10.1016/j.diamond.2016.03.007.
- [67] TERAJI, T. Diamond wafer technologies for semiconductor device applications. In: KOIZUMI, S.; UMEZAWA, H.; PERNOT, J.; SUZUKI, M. **Power electronics device applications of diamond semiconductors**. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 27–41. DOI:10.1016/B978-0-08-102183-5.00001-7.
- [68] SCHUELKE, T.; GROTHJOHN, T.A. Diamond polishing. **Diamond and Related Materials**, v. 32, p. 17–26, 2013. DOI:10.1016/j.diamond.2012.11.007.
- [69] HEMAWAN, K.W.; YAN, C.S.; LIANG, Q.; LAI, J.; MENG, Y.; KRASNICKI,

- S.; MAO, H.K.; HEMLEY, R.J. Hot spot formation in microwave plasma CVD diamond synthesis. **IEEE Transactions on Plasma Sciences**, v. 39, p. 2790–2791, 2011. DOI:10.1109/TPS.2011.2157531.
- [70] WENG, J.; LIU, F.; XIONG, L.W.; WANG, J.H.; SUN, Q. Deposition of large area uniform diamond films by microwave plasma CVD. **Vacuum**, v. 147, p. 134–142, 2018. DOI:10.1016/j.vacuum.2017.10.026.
- [71] GICQUEL, A.; DERKAOUI, N.; ROND, C.; BENEDIC, F.; CICALA, G.; MONEGER, D.; HASSOUNI, K. Quantitative analysis of diamond deposition reactor efficiency. **Chemical Physics**, v. 398, p. 239–247, 2012. DOI:10.1016/j.chemphys.2011.08.022.
- [72] MEIR, Y.; JERBY, E.; BARKAY, Z.; ASHKENAZI, D.; MITCHELL, J.B.; NARAYANAN, T.; ELIAZ, N.; LE GARREC, J.L.; SZTUCKI, M.; MESHCHERYAKOV, O. Observations of ball-lightning-like plasmoids ejected from silicon by localized microwaves. **Materials (Basel)**, v. 6, p. 4011–4030, 2013. DOI:10.3390/ma6094011.
- [73] BUSHUEV, E. V.; YUROV, V.Y.; BOLSHAKOV, A.P.; RALCHENKO, V.G.; ASHKINAZI, E.E.; RYABOVA, A. V.; ANTONOVA, I.A.; VOLKOV, P. V.; GORYUNOV, A. V.; LUK'YANOV, A.Y. Synthesis of single crystal diamond by microwave plasma assisted chemical vapor deposition with in situ low-coherence interferometric control of growth rate. **Diamond and Related Materials**, v. 66, p. 83–89, 2016. DOI:10.1016/j.diamond.2016.03.023.
- [74] CHEN, J.; WANG, G.; QI, C.; ZHANG, Y.; ZHANG, S.; XU, Y.; HAO, J.; LAI, Z.; ZHENG, L. Morphological and structural evolution on the lateral face of the diamond seed by MPCVD homoepitaxial deposition, **Journal of Crystal Growth**, v. 484, p. 1–6, 2018. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2017.12.022.
- [75] MUEHLE, M.; BECKER, M.F.; SCHUELKE, T.; ASMUSSEN, J. Substrate crystal recovery for homoepitaxial diamond synthesis. **Diamond and Related Materials**, v. 42, p. 8–14, 2014. DOI:10.1016/j.diamond.2013.11.011.
- [76] CAPI, A. Modern diamond cutting and polishing. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 33, p. 102–121, 1997. DOI:10.1146/annurev.earth.29.1.257.
- [77] SUDHEER, S.K.; MAHADEVAN PILLAI, V.P.; NAYAR, V.U. Processing of diamond for integrated optic devices using Q-switched Nd:YAG laser at different wavelengths. **Fiber and Integrated Optics**, v. 25, p. 59–68, 2005. DOI:10.1080/01468030500332424.
- [78] DORONIN, M.A.; POLYAKOV, S.N.; KRAVCHUK, K.S.; MOLCHANOV, S.P.; LOMOV, A.A.; TROSCHEV, S.Y.; TEREENTIEV, S.A. Limits of single crystal diamond surface mechanical polishing. **Diamond and Related Materials**, v. 87, p. 149–155, 2018. DOI:10.1016/j.diamond.2018.05.016.
- [79] YANG, N.; ZONG, W.; LI, Z.; SUN, T. Wear process of single crystal diamond affected by sliding velocity and contact pressure in mechanical polishing. **Diamond and Related Materials**, v. 58, p. 46–53, 2015. DOI:10.1016/j.diamond.2015.06.004.

- [80] CHEN, Y. **Overview of diamond polishing**. Berlin: Springer, 1998. p. 7–45.
- [81] KUBOTA, A.; FUKUYAMA, S.; ICHIMORI, Y.; TOUGE, M. Surface smoothing of single-crystal diamond (100) substrate by polishing technique. **Diamond and Related Materials**, v. 24, p. 59–62, 2012. DOI:10.1016/j.diamond.2011.10.022.
- [82] THOMAS, E.L.H.; NELSON, G.W.; MANDAL, S.; FOORD, J.S.; WILLIAMS, O.A. Chemical mechanical polishing of thin film diamond. **Carbon**, v. 68, p. 473–479, 2014. DOI:10.1016/j.carbon.2013.11.023.
- [83] OURA, K.; LIFSHITS, V.G.; SARANIN, A.; ZOTOV, A.V.; KATAYAMA, M. **Surface science: an introduction**. Berlin: Springer, 2003.
- [84] MANNHEIMER, W.A. **Microscopia dos materiais: uma introdução**. [S.l.:s.n.], 2002. 213p.
- [85] MORITA, S.; GIESSIBL, F.J.; MEYER, E.; WIESENDANGER, R. (Ed.). **Noncontact atomic force microscopy**. Berlin: Springer, 2015. DOI:10.1007/978-3-319-15588-3.
- [86] HAINSCHWANG, T. Gemstone analysis by spectroscopy. In: LINDON, J.; TRANTER, G. E.; KOPPENAL, D. (Ed.). **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. 3.ed. Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 18–24. DOI:10.1016/B978-0-12-409547-2.12158-4.
- [87] SU, L.-X.; ZHAO, C.-X.; LOU, Q.; NIU, C.-Y.; FANG, C.; LI, Z.; SHEN, C.-L.; ZANG, X.-P.; JIA, C.-X. Efficient phosphorescence from synthetic diamonds. **Carbon**, v. 130, p. 384–389, 2018. DOI:10.1016/j.carbon.2018.01.039.
- [88] SHU, G.; DAI, B.; RALCHENKO, V.G.; KHOMICH, A.A.; ASHKINAZI, E.E.; BOLSHAKOV, A.P.; BOKOVA-SIROSH, S.N.; LIU, K.; ZHAO, J.; HAN, J.; ZHU, J. Epitaxial growth of mosaic diamond: mapping of stress and defects in crystal junction with a confocal Raman spectroscopy. **Journal of Crystal Growth**, v. 463, p. 19–26, 2017. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2017.01.045.
- [89] WANG, T.; HANDSCHUH-WANG, S.; ZHANG, S.; ZHOU, X.; TANG, Y. Enhanced nucleation of diamond on three dimensional tools via stabilized colloidal nanodiamond in electrostatic self-assembly seeding process. **Journal Colloid Interface Science**, v. 506, p. 543–552, 2017. DOI:10.1016/j.jcis.2017.07.035.
- [90] PRAWER, S.; NEMANICH, R.J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 362, p. 2537–2565, 2004. DOI:10.1098/rsta.2004.1451.
- [91] MANKELEVICH, Y.A.; MAY, P.W. New insights into the mechanism of CVD diamond growth: single crystal diamond in MW PECVD reactors. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 1021–1028, 2008. DOI:10.1016/j.diamond.2008.03.022.
- [92] FERREIRA, N.G.; ABRAMOF, E.; LEITE, N.F.; CORAT, E.J. TRAVA-AIROLDI, V.J. Analysis of residual stress in diamond films by x-ray diffraction

- and micro-Raman spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 91 p. 2466–2472, 2002. DOI:10.1063/1.1431431.
- [93] VAN DER DRIFT, A. Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers. **Philips Research Reports**, v. 22, p.267–288, 1967.
- [94] BOGATSKIY, A.; BUTLER, J.E. A geometric model of growth for cubic crystals. **Diamond and Related Materials**, v. 53, p. 58–65, 2015. DOI:10.1016/j.diamond.2014.12.010.
- [95] SILVA, F.; BONNIN, X.; ACHARD, J.; BRINZA, O.; MICHAU, A.; GICQUEL, A. Geometric modeling of homoepitaxial CVD diamond growth: I. the  $\{100\}\{111\}\{110\}\{113\}$  system. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, p. 187–203, 2008. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2007.09.044.
- [96] WIDMANN, C.J.; MÜLLER-SEBERT, W.; LANG, N.; NEBEL, C.E. Homoepitaxial growth of single crystalline CVD-diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 64, p. 1–7, 2016. DOI:10.1016/j.diamond.2015.12.016.
- [97] KROMKA, A.; BREZA, J.; KADLECÍKOVÁ, M.; JANÍK, J.; BALON, F. Identification of carbon phases and analysis of diamond/substrate interfaces by Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 43, p. 425–429, 2005. DOI:10.1016/j.carbon.2004.10.004.
- [98] ZHAO, Y.; GUO, Y.; LIN, L.; ZHENG, Y. HEI, L.; LIU, J.; WEI, J.; CHEN, L.; LI, C. Comparison of the quality of single-crystal diamonds grown on two types of seed substrates by MPCVD. **Journal of Crystal Growth**, v. 491, p. 89–96, 2018. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2018.03.046.
- [99] KAZUCHITS, N.M.; RUSSETSKY, M.S.; KAZUCHITS, V.N.; KOROLIK, O.V.; KUMAR, V.; MOE, K.S.; WANG, W. ZAITSEV, A.M. Comparison of HPHT and LPHT annealing of Ib synthetic diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 91, p. 156–164, 2019. DOI:10.1016/j.diamond.2018.11.018.

## APÊNDICE A – TIPOS DE PORTA-SUBSTRATOS



(Continua)



Conclusão.

## **ANEXO A - PRODUÇÃO CIENTÍFICA**

### **A. 1 Trabalhos publicados**

VIEIRA, J. et al. HFCVD diamond growth on WC-Co substrates applying different interfaces techniques. p. 1–29, [s.d.]. *In press*.

SIERRA, J. et al. Influence of growth conditions over CVD diamond morphology: deposition over Silicon and natural diamond substrates. *In press*.

### **A. 2 Trabalhos apresentados em congressos**

SBPMat XVII BRAZILIAN MRS MEETING, Natal, RN, 2018.

9º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais (WETE), INPE, São José dos Campos, SP, 2018.

### **A. 3 Outros trabalhos**

Sierra Gómez, J; Corat, E.J, Trava-airoldi, V.J; Deposição de filmes de diamante policristalino CVD usando MPACVD, (2018) 1–6. 9º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais (WETE), <http://urlib.net/8jmkd3mgpdw34r/3s2emm5>.