



Ministério da  
**Ciência, Tecnologia  
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/01.30.19.05-TDI

## **DESENVOLVIMENTO DE JANELAS DE DIAMANTE MICRO E NANOCRISTALINO PARA APLICAÇÃO EM LINHAS DE LUZ SÍNCROTRON**

Raonei Alves Campos

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Evaldo Jose Corat e João Roberto Moro, aprovada em 22 de fevereiro de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DFAKJE>>

INPE  
São José dos Campos  
2013

**PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

**CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):****Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

**Membros:**

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr<sup>a</sup> Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

**BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

**REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

**EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Luciana Manacero - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da  
**Ciência, Tecnologia  
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/01.30.19.05-TDI

## **DESENVOLVIMENTO DE JANELAS DE DIAMANTE MICRO E NANOCRISTALINO PARA APLICAÇÃO EM LINHAS DE LUZ SÍNCROTRON**

Raonei Alves Campos

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Evaldo Jose Corat e João Roberto Moro, aprovada em 22 de fevereiro de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DFAKJE>>

INPE  
São José dos Campos  
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Campos, Raonei Alves.

C157d Desenvolvimento de janelas de diamante micro e nanocristalino para aplicação em linhas de luz síncrotron / Raonei Alves Campos. – São José dos Campos : INPE, 2013.  
xxiv + 96 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/01.30.19.05-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.

Orientadores : Drs. Evaldo Jose Corat e João Roberto Moro.

1. filme de diamante. 2. síncrotron. 3. janela. 4. HFCVD.  
I.Título.

CDU 621.921.34


---

Copyright © 2013 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2013 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de **Doutor(a)** em  
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores**

Dr. Evaldo José Corat

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

Dr. João Roberto Moro

  
\_\_\_\_\_  
Orientador(a) / IFSP/SP / Bragança Paulista - SP


Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi

  
\_\_\_\_\_  
Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Mario Ueda

  
\_\_\_\_\_  
Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Eudes Eterno Fileti

  
\_\_\_\_\_  
Convidado(a) / UNIFESP / São José dos Campos - SP

Dra. Leide Lili Gonçalves da Silva Kostov

  
\_\_\_\_\_  
Convidado(a) / FATEC / Pindamonhangaba - SP

*Este trabalho foi aprovado por:*

( ) maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Raonei Alves Campos**

**São José dos Campos, 22 de Fevereiro de 2013**



*"A ciência não se contrapõe à religião. Ela busca evidências e a compreensão dos fenômenos que nos cercam".*

*(Leandro Russovski Tessler)*





*Dedico esse trabalho a toda  
minha família, minha mãe  
Yolanda, meus queridos  
irmãos e irmã: Regino,  
Roverlei e Rubênia. À  
Marília e em especial ao  
meu pai Raimundo J. dos  
Campos (in memoriam).*



## AGRADECIMENTOS

Reconheço que a execução deste trabalho não seria possível por uma única pessoa. Assim sendo gostaria de agradecer aos meus familiares, especialmente a minha mãe que, mesmo com todas as dificuldades, sempre me incentivou a estudar. A minha tia, Gelza que sempre me deu total apóio para que eu pudesse concluir o curso de graduação em Física. Aos meus irmãos e irmã que ininterruptamente me apoiaram.

À minha noiva pelo carinho e paciência.

Estarei sempre em dívida com meus orientadores Evaldo José Corat e João Roberto Moro, muito obrigado pela confiança depositada em mim, pelo apoio, paciência e amizade.

Ao Vladimir pelas sábias palavras.

À todos os amigos do grupo DIMARE, especialmente ao pessoal da minha sala, Divani, Cintia, Úrsula, Leonardo, Kenya, Adriana, André, Fernando, Diego, Dalva e Marta.

Aos professores Danilo Barquete e Jerônimo Travelho

À Maria Lúcia pela paciência nas análises MEV, ao grande Raul e a todos que fazem parte do LAS.

Aos amigos (as) Eduardo, Tiago, Maxson, Vagner, e Nila.

À um casal de amigos o qual tenho grande estima – Jussara e Nilo

Agradeço ainda ao INPE, por ter me proporcionado condições para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao LNLS nas pessoas de Osmar Bagnato e Fernanda Regina pelas caracterizações das janelas

À CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro

Enfim agradeço aqui a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.



## RESUMO

Devido as suas propriedades intrínsecas, o diamante CVD (Microcristalino-MCD e Nanocristalino-NCD) tem atraído a atenção para uma variedade de aplicações tecnológicas. O revestimento de ferramentas de corte, o uso como sensores eletroquímicos e até mesmo como janelas óticas são algumas das inúmeras aplicações do diamante CVD. Outra possível aplicação é a utilização com janelas de raios-X em linhas de luz síncrotron, e é neste contexto que se enquadra este trabalho. O objetivo principal deste projeto foi o desenvolvimento de janelas de diamante nanocristalino e microcristalino para aplicação nas linhas de luz síncrotron do LNLS. Em geral, estas janelas são fabricadas empregando materiais com número atômico baixo, pois, transmitem mais radiação eletromagnética. O berílio (Be) é o material padrão, porém, apresenta inconvenientes que influenciam diretamente na qualidade do feixe. A alta rugosidade das janelas de Be é um dos principais inconvenientes, já que causa a deterioração da coerência espacial do feixe. Uma característica dos filmes de diamante nanocristalino, é a baixa rugosidade superficial. Neste trabalho, foram desenvolvidas janelas de NCD auto-sustentáveis com rugosidade máxima de 37nm. As propriedades mecânicas do diamante CVD são muito superiores que as do berílio, com isso tornou-se possível produzir janelas de NCD com espessuras de até 250nm. Com a redução na espessura das janelas de NCD houve um aumento significativo na transmissão da radiação. Nesta tese foram estudados também os melhores mecanismos de nucleação para a deposição de filmes de diamante CVD. A adaptação do processo BASN (*beads-assisted sonic disintegration*) de desaglomeração de nanopartículas, com o método de sementeira ESND (*Electrostatic Self-assembly Seeding of Nanocrystalline Diamond*) possibilitou atingir densidades de nucleação da ordem de  $10^{11}$ part/cm<sup>2</sup>. Com o artifício de utilizar máscaras de molibdênio durante a deposição, para moldar as janelas de diamante, eliminou-se o uso de laser de corte. Os testes de pressão mostraram que para suportar um gradiente de pressão de 1atm, as janelas de NCD requerem uma espessura somente de 10µm. O crescimento dos filmes de diamante foi feito em reator de filamento quente (HFCVD) com múltiplos filamentos. Os filmes de diamante foram caracterizados, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, além das técnicas de espectroscopia de absorção de raios-X (XAFS) e de espalhamento de raios-x a baixos ângulos (SAXS).



# DEVELOPMENT OF MICRO AND NANOCRYSTALLINE DIAMOND WINDOWS FOR APPLICATION IN SYNCHROTRON BEAMLINES

## ABSTRACT

Due to its intrinsic properties, CVD diamond (Microcrystalline-MCD and Nanocrystalline-NCD) has attracted attention for various technological applications. The coating of cutting tools, the use electrochemical sensors and even as optical windows are among the numerous applications of CVD diamond. Another possible application is use as windows in X-ray synchrotron beamlines, and this is the context of this work. The main objective of this project was the development of nanocrystalline and microcrystalline diamond windows for application in synchrotron beamlines at LNLS. In general, these windows are made of materials with low atomic number, in order to transmit more electromagnetic radiation. Beryllium (Be) is the standard material; however, it has drawbacks that directly influence the quality of the beam. The high roughness of Be windows is a major drawback, since it causes the deterioration of the spatial coherence of the beam. A characteristic of nanocrystalline diamond films is the low surface roughness. In this work, freestanding NCD windows were developed with maximum roughness of 37nm. The mechanical properties of CVD diamond are much higher than those of beryllium, thus it became possible to produce NCD windows with thicknesses of up to 250nm. With the reduction in thickness of the NCD windows there was a significant increase in the radiation transmission. In this thesis we studied also the best mechanisms for CVD diamond nucleation. The adaptation of BASN (beads-assisted sonic disintegration) deagglomeration process of nanoparticles, with the ESND (Electrostatic Self-Seeding assembly of Nanocrystalline Diamond) seeding method allowed achieving nucleation densities around  $10^{11}$ part/cm<sup>2</sup>. The artifice of using molybdenum masks during deposition, to frame diamond windows, we excluded the use of laser cutting. The pressure tests show that to support a pressure gradient of 1 atm the NCD windows require only a thickness of about 10  $\mu$ m. The growth of diamond films was done in hot filament reactor (HFCVD) with multiple filaments. The diamond films were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, and spectroscopy techniques of X-ray absorption (XAFS) and x-ray scattering at low angles (SAXS).





## LISTA DE FIGURAS

2.1 – Representação esquemática de uma típica fonte de radiação síncrotron .	9
2.2 – Acelerador Betatron da General Eletric usado na descoberta da radiação Síncrotron.....	10
2.3 – Equipamento da GE usado na síntese dos primeiros diamantes - a) prensa, b) mistura de grafite, c) diagrama e d) partículas de diamante .....	13
2.4 – Pressão de equilíbrio das fases diamante e grafite .....	15
2.5 – Barreira cinética existente entre a grafite e o diamante.....	17
2.6 – Diagrama de fase ternário C-H-O para deposição de diamante.....	19
2.7 – Processo esquemático do crescimento de diamante CVD.....	20
2.8 – Suposto mecanismo de crescimento de diamante CVD.....	21
2.9 – Resistência do filamento versus tempo de carbetação .....	23
2.10 – Esquema de um reator de plasma de microondas para crescimento de filmes de diamante .....	24
2.11 – Taxa de crescimento do diamante em função da concentração de hélio e argônio .....	29
2.12 – Espectros Raman de filmes crescidos com diferentes concentrações de argônio na mistura gasosa .....	30
2.13 – Desenho esquemático de um sistema de BEN adaptado a um reator de HFCVD.....	31
2.14 – Esquema simplificado da síntese de diamante por detonação.....	33
2.15 – Modelo da estrutura dos aglomerados de diamante .....	34
2.16 – Diagrama esquemático de um moinho de esferas .....	35
3.1 – Espectros Raman a) do diamante natural e b) do diamante CVD.....	39
3.2 – Sinais resultantes da interação do feixe de elétrons primários com a amostra .....	40
3.3 – “Cantilever” do AFM com a ponta na extremidade .....	42
3.4 – Diagrama esquemático de um sistema de AFM.....	42

3.5 – Representações das tensões superficiais e o ângulo de contato.....	43
3.6 – Espectro de absorção do elemento Urânio (U) .....	45
3.7 – Configuração de um experimento de transmissão convencional .....	46
3.8 – Configuração de um experimento de transmissão convencional .....	47
3.9 – Imagem de AFM da superfície padrão do silício .....	48
3.10 – Imagem MEV das esferas de ZrO <sub>2</sub> com diâmetro médio de 0,5mm.....	50
3.11 – Diagrama esquemático da desaglomeração por ultra-som, com esferas de zircônia .....	51
3.12 – Mecanismo de interação das partículas, a partir do processo ESA .....	52
3.13 – a) Reator de HFCVD usado neste trabalho, com parte interna b).....	53
3.14 – Esquema de um reator de HFCVD.....	54
3.15 - Dispositivos usados durante os processos de corrosão em diferentes formatos .....	56
3.16 - Máscaras de molibdênio em diferentes tamanhos e formatos .....	57
3.17 – Diagrama esquemático de desenvolvimento das janelas de NCD e MCD .....	58
4.1 - Aglomerados de nanopartículas de 4nm de diamante .....	59
4.2 - Diamante NCD depositado por um período de 5h a 600°C sobre a amostra com PABA.....	60
4.3 - Imagem de AFM da superfície atacada por solução de HF por 2min .....	61
4.4 - Mudança na energia superficial, após a funcionalização com PDDA .....	61
4.5 - Saturação superficial com nanopartículas de diamante .....	62
4.6 – Filme de diamante MCD depositado por 15min .....	63
4.7 – Filme de diamante MCD depositado por 30min .....	63
4.8 – Filme de diamante MCD depositado por 45min .....	64
4.9 – Espessura dos filmes de diamante MCD (a) e NCD (b), respectivamente .....	64
4.10 – Janela quebrada após corrosão do silício com solução de KOH .....	65

4.11 – Corrosão do substrato de silício (100) com Undercutting após 40min em KOH .....	66
4.12 – Estágio final da corrosão do substrato de silício (100) .....	67
4.13 – Janela retangular com cantos arredondados - estágio final da corrosão .....	68
4.14 – Janela de diamante nanocristalino totalmente transparente .....	68
4.15 – Espectro Raman da Janela de diamante nanocristalino (Figura 4.14) ..	69
4.16 – Janela de diamante nanocristalino com tamanho de 15x30mm.....	70
4.17 – Espectro Raman da Janela de diamante nanocristalino (Figura 4.16) ..	70
4.18 – Janela de diamante microcristalino com 10mm de diâmetro.....	71
4.19 – Espectro Raman da janela de MCD (Figura 4.18).....	71
4.20 – Janela de diamante microcristalino com 6% de CH <sub>4</sub> .....	72
4.21 – Espectro Raman da janela de MCD com 6% de CH <sub>4</sub> (Figura 4.20) .....	73
4.22 – Imagem MEV do fundo da janela de NCD, após corrosão do silício .....	74
4.23 – Imagem de AFM da rugosidade superficial do fundo da janela.....	74
4.24 – Imagem de AFM da rugosidade superficial da frente da janela.....	75
4.25 – Reator adaptado com janela NCD para teste de pressão .....	76
4.26 – Medidas comparativas de transmissão das janelas de diamante com diferentes espessuras .....	77
4.27 – Medidas comparativas de transmissão das janelas de diamante com diferentes espessuras .....	78
4.28 – Teste de espalhamento das janelas de NCD comparado com a Mica ..	79



## LISTA DE TABELAS

3.1 – Parâmetros experimentais de desaglomeração de nanopartículas de 4nm de diamante.....	50
3.2 – Parâmetros de crescimento dos filmes MCD e NCD.....	54



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CVD	Chemical Vapor Deposition
HPHT	High Pressure High Temperature
BEN	Bias enhanced Nucleation
MPECVD	Microwave Plasma Enhanced CVD
NCD	Nanocrystalline Diamond
MCD	Microcrystalline Diamond
UNCD	Ultra-nanocrystalline Diamond
ESA	Electrostatic Self-Assembly
BASD	Beads-assisted Sonic Disintegration
ESND	Electrostatic Self-assembly Seeding of Nanocrystalline Diamond
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
AFM	Atomic Force Microscopy
SAXS	Small-angle X-ray Scattering
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
DIMARE	Diamante e Materiais Relacionados
GE	General Eletric
PABA	Ácido Para-aminoBenzóico
PDDA	<i>Poly(diallyldimethylammonium chloride)</i>
PSS	<i>Poly Sodium Styrenesulfonate</i>





## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA .....	7
2.1	A Radiação Síncrotron .....	7
2.2	Histórico e Aplicações da Radiação Síncrotron.....	9
2.3	Histórico da Síntese do Diamante .....	11
2.4	Mecanismos de Deposição Química, a Partir da Fase Vapor .....	16
2.5	Processo de Deposição Química, a Partir da Fase Vapor Assistida Por Filamento Quente (HFCVD) .....	21
2.5.1	O Papel do Hidrogênio Atômico.....	25
2.6	Diamante Nanocristalino .....	26
2.6.1	O Papel do Argônio .....	27
2.7	Mecanismos de Nucleação .....	30
2.8	Nanopartículas de Diamante .....	32
2.8.1	Desaglomeração de Nanopartículas de Diamante .....	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS PARA DEPOSIÇÃO DE DIAMANTE CVD .....	37
3.1	Técnicas de Caracterização .....	37
3.1.1	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	37
3.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
3.1.3	Microscópio de Força Atômica.....	41
3.1.4	Medidas de Ângulo de Contato.....	43
3.1.5	Espectroscopia de Absorção de Raios – X de Estruturas Finas (XAFS) 44	
3.1.6	Espalhamento de Raios – X a Baixos Ângulos (SAXS).....	46
3.2	Preparação da Superfície do Substrato de Silício .....	47
3.2.1	Ataques Químicos e Funcionalização da Superfície.....	48
3.2.2	Semeadura com Nanopartículas de Diamante sobre o Substrato	49
3.3	Crescimento do Filme de Diamante CVD .....	52

3.4	Corrosão Anisotrópica do Silício e Uso de Máscaras de Molibdênio.....	55
4	RESULTADOS .....	59
4.1	Aumento da Densidade de Nucleação .....	59
4.1.1	Método ESND (Electrostatic Self-Assembly Seeding of Nanocrystalline Diamond) de Semeadura .....	60
4.2	Corrosão Controlada do Silício (100) .....	65
1.1	Janelas de Filmes NCD e MCD.....	68
4.3	Medidas de rugosidades e Teste de Pressão .....	73
4.3.1	Teste de Pressão.....	75
4.4	Testes de Transmitância e Espalhamento .....	76
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS .....	81
	REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	83

# 1 INTRODUÇÃO

Dentre todas as pedras preciosas, o diamante é a mais cobiçada; não só por sua beleza, mas por apresentar algumas das propriedades físicas mais extremas dentre todos os materiais conhecidos. A origem do nome, "Adamas", é grega. Significa invencível, indomável. A sua extrema dureza bem como a excelente condutividade térmica combinado com suas propriedades semicondutoras torna o diamante um dos materiais, tecnologicamente e cientificamente, mais valiosos encontrados na natureza. Outra propriedade única do diamante é o baixo coeficiente de atrito (0,05) que é semelhante ao teflon, ideal para aplicação em ferramentas de corte. No entanto, o diamante natural é raro e as pedras encontradas são pequenas e os custos são elevados. A escassez e o alto custo foram o que motivou os pesquisadores ao redor do mundo a tentar sintetizar o diamante em laboratório, desde que se descobriu em 1797 que o diamante é uma forma alotrópica do carbono <sup>[1]</sup>. Em condições normais de temperatura e pressão, a grafite é a forma cristalina estável do carbono. O diamante é termodinamicamente estável em relação à grafite apenas em altas pressões. Os primeiros relatos de sucesso da obtenção de diamante sintético datam de 1879 por James Ballantyne Hannay e por Ferdinand Frédéric Henri Moissan em 1893. O método empregado consistia em aquecer uma mistura de carvão e ferro dentro de um cadinho em um forno a 3500°C. Neste método, eles alegavam que o resfriamento abrupto em água fazia com que ocorressem contrações (devido à mistura do ferro fundido), o que supostamente produzia a alta pressão necessária para transformar a grafite em diamante <sup>[2]</sup>. No entanto, num artigo publicado em 1928 por Parsons e Desch <sup>[3]</sup> se afirmava que a maioria dos diamantes que havia sido produzido até aquele momento consistia na verdade de espinélio sintético. O espinélio é um mineral que cristaliza no sistema cúbico e é composto de alumínio e magnésio. Sua fórmula é  $MgAl_2O_4$ . Historicamente o primeiro diamante sintético produzido em escala de reprodutibilidade foi obtido no laboratório da GE (General Electric) em 1954 <sup>[4]</sup>. O primeiro diamante foi produzido a partir de uma mistura de cementita ( $Fe_3C$ ) e grafite.

Os diamantes tinham cerca de 0,15mm, eram muitos pequenos e visualmente imperfeitos para o uso como jóia. O processo empregado foi o de alta pressão e alta temperatura (HPHT - High Pressure High Temperature). O sucesso deste método garantiu a utilização industrial do diamante em inúmeras aplicações, principalmente em abrasivos e ferramentas abrasivas. No entanto, o alto custo das prensas de alta pressão restringiu a sua produção a poucos fornecedores a nível mundial.

A ascensão nos estudos e produção de diamante sintético aconteceu com o surgimento da tecnologia de Deposição Química a Partir da Fase Vapor (CVD - "Chemical Vapor Deposition") em 1982, possibilitando taxas de crescimento compatíveis com sua utilização a nível industrial, de peças extensas em diamante. Com o processo de CVD é possível depositar filmes de diamante em diversos substratos, independente da complexidade da geometria. Os filmes de diamante obtidos por deposição a partir da fase vapor (CVD), têm revelado um elevado potencial de aplicabilidade em diversas áreas tecnológicas, já que os filmes finos produzidos através desse método conservam as características do diamante natural. Dentre as inúmeras aplicabilidades destacam-se o uso como ferramentas de corte em materiais abrasivos. Uma característica do diamante, e conseqüentemente do diamante CVD, é a sua transparência à radiação eletromagnética <sup>[5]</sup>. O diamante apresenta a maior faixa de transparência óptica, dentre todos os materiais sólidos. Essa peculiaridade é uma das mais importantes características para aplicações ópticas <sup>[6]</sup>. Dentre essas aplicações, o uso como janelas de alto desempenho (em transmissão) é dos mais cobijados. Alguns lasers de CO<sub>2</sub> (Classe de kW) usam o diamante não só como janela de saída, mas também como divisores de feixe <sup>[7]</sup>. Outra importante aplicação do diamante é no uso como janela para transmissão em linhas de luz síncrotron. As fontes de radiação Síncrotron são ferramentas importantes no estudo dos materiais nos diferentes campos da física, química e biologia. A luz síncrotron é a intensa radiação eletromagnética emitida quando elétrons, movendo-se a velocidades próximas da velocidade da luz, são forçados a mudar a direção sob a ação de um campo magnético, através de um acelerador de partículas. A luz síncrotron é única em intensidade e brilho, e

ainda abrange uma ampla faixa do espectro eletromagnético: raios-X, luz ultravioleta e infravermelha, além da luz visível. Essas fontes de luz servem como enormes “super-microscópios” capazes de analisar amostras de materiais em alta resolução a níveis atômicos utilizando a radiação síncrotron <sup>[8]</sup>. A primeira fonte de luz a produzir radiação síncrotron com sucesso foi o Betatron da GE em 1947. Diferentemente das primeiras fontes, as máquinas geradoras de luz síncrotron, hoje possuem um anel de armazenamento dos elétrons. Atualmente existem no mundo mais de 50 fontes de luz síncrotron. Na América Latina, o Brasil é o único país que possui essa tecnologia. A fonte de luz síncrotron brasileira está localizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e possui 18 linhas de feixes de luz.

Com investimentos próximos dos R\$ 650 milhões, o Brasil se prepara para entregar até 2018 a sua mais nova fonte de luz síncrotron. Batizado de Sírius, a nova fonte terá mais de 40 linhas de luz, praticamente o triplo da capacidade do atual síncrotron brasileiro <sup>[9]</sup>. O anel de armazenamento possui várias janelas por onde sai a radiação, às quais são acopladas as linhas de luz. Os componentes ópticos das linhas ajudam a direcionar parte do espectro de luz relevante para cada trabalho. Na estação experimental de trabalho, diferentes tipos de interações da luz síncrotron com as amostras são estudados – fenômenos de fluorescência, absorção, difração, emissão de foto-elétrons, etc. A detecção e interpretação destes fenômenos possibilitam o entendimento do comportamento dos materiais em escala atômica (pm), molecular (nm), microscópica ( $\mu\text{m}$ ) ou mesmo macroscópico (mm).

Essas janelas são feitas de materiais transparentes a radiação. O Berílio (Be) é o material padrão dessas janelas quando existe interesse na faixa de raios-X do espectro eletromagnético. Em geral, as janelas servem tanto, como filtros absorvedores de fótons de baixa energia, como também servem de barreira, isolando o anel de armazenamento do ambiente de trabalho <sup>[10]</sup>. Por trabalhar em sistema de ultra-alto-vácuo; as propriedades mecânicas dessas janelas devem ser fortes o suficiente para suportar uma diferença de pressão de 1atm. A justificativa para o uso de janelas de berílio em linhas de luz síncrotron, é que elementos com número atômico baixo (Be - 4) permitem maior transmissão da

radiação eletromagnética. Por outro lado, apesar de transmitir mais radiação eletromagnética, as janelas de Berílio apresentam alguns aspectos negativos, por exemplo, a degradação da coerência espacial <sup>[11]</sup>. Essa degradação é devido à rugosidade superficial da janela, que em alguns casos chega a dezenas de micrômetros. Outro problema reportado é o fenômeno de difração de Fresnell nas falhas ou buracos existentes na superfície das janelas, causados pelo processo de fabricação, além é claro da sua toxicidade que é alta (mesmo em pequenas quantidades pode causar graves riscos para a saúde).

Neste trabalho, em substituição as janelas de Berílio, foram desenvolvidas janelas de diamante nanocristalino e microcristalino auto-sustentável a partir da técnica de HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) <sup>[12, 13]</sup> com espessuras que variavam de 250nm a 40  $\mu\text{m}$  e rugosidade máxima de 37nm, sem a necessidade de polimento. Apesar do diamante apresentar número atômico maior (C – 6) que o Berílio (e conseqüentemente transmitir menos radiação eletromagnética), as janelas feitas de diamante podem transmitir mais radiação devido às suas propriedades mecânicas. Como as propriedades mecânicas do diamante são superiores às do Berílio, para que as janelas de diamante suportem o mesmo gradiente de pressão, elas somente precisam de 5-6% da espessura das janelas de berílio. Sendo assim, há uma maior transmissão da radiação eletromagnética.

Neste contexto, o presente trabalho buscou desenvolver as melhores técnicas para a fabricação de janelas de diamante CVD, com espessuras menores que as janelas de berílio padrão, usadas nas linhas de luz síncrotron. Para a obtenção das janelas no formato adequado às linhas de luz, desenvolveu-se em paralelo a este trabalho, um novo método de fabricação a partir do uso de máscaras. Neste novo método eliminou-se o uso do laser de corte, geralmente empregado para cortar as janelas no formato final. A descrição deste processo será discutida no tópico que abrange os materiais e métodos. Outra vantagem propiciada pelo uso das máscaras foi à corrosão controlada do silício; usado neste trabalho para deposição dos filmes de diamante CVD. Além disso, neste trabalho, também foram feitos estudos com diferentes métodos de semeadura

e pré-tratamento, o que possibilitou atingir densidades de nucleação da ordem de  $10^{11}$  part./cm<sup>2</sup> durante o crescimento dos filmes de diamante CVD. A alta densidade de nucleação foi possível graças ao uso de partículas de diamante de 4nm dispersas em solução de água D.I misturada com um defloculante.

De início, o foco do trabalho estava voltado somente para o desenvolvimento das janelas de diamante NCD (Nanocrystalline Diamond) para transmissão de raios-X. No entanto, com os resultados promissores, o trabalho foi ampliado, também, para o desenvolvimento de janelas de diamante MCD (Microcrystalline Diamond), porém com aplicações opostas (filtros atenuadores) das janelas de NCD.

O presente trabalho de doutorado foi idealizado e realizado no INPE em parceria com o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, através do programa Pró-Engenharia 074/2008 da CAPES. Os testes principais de transmitância e espalhamento das janelas de diamante foram realizados nas linhas de luz do LNLS. Nos capítulos que se seguem são feitas as descrições de todo o desenvolvimento deste trabalho.

No segundo capítulo são apresentadas às revisões bibliográficas acerca da tecnologia de luz síncrotron - histórico de desenvolvimento, as principais aplicações o diamante e os mecanismos de deposição, (seus principais meios; nucleação e crescimento do filme). Alguns dos principais pré-tratamentos dos substratos para o aumento da densidade de nucleação durante o crescimento dos filmes, também são discutidos neste capítulo.

No terceiro capítulo apresentamos as principais técnicas de caracterização empregadas nas análises das amostras antes e depois da deposição do filme CVD. Também é feita uma descrição do procedimento de preparação do substrato de silício desde a remoção da camada de óxido, até a sua funcionalização com polímero catiônico como forma de pré-tratamento. No final deste capítulo é feita a descrição específica do equipamento de HFCVD usado para depositar os filmes de diamante nanocristalino, microcristalino e, as suas respectivas condições de crescimento.

No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados individuais e comparativos obtidos em cada etapa no desenvolvimento das janelas de diamante nano e microcristalino.

O quinto capítulo é dedicado às conclusões e perspectivas de trabalhos futuros.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### 2.1 A Radiação Síncrotron

Quando estão submetidas à aceleração, cargas elétricas emitem radiação eletromagnética com uma velocidade de 300 mil quilômetros por segundo. As ondas de rádio, o infravermelho, a luz visível, o ultravioleta e os raios-X são exemplos de radiação eletromagnética. Síncrotrons são máquinas de grandes dimensões que aceleram os elétrons quase à velocidade da luz. Essas máquinas são capazes de emitir simultaneamente, e de modo muito intenso, uma faixa larga do espectro eletromagnético. A base teórica para a radiação síncrotron remonta à época da descoberta do elétron por Thomson. Classicamente, qualquer partícula carregada que se mova em uma trajetória curva ou acelerada em linha reta irá emitir radiação eletromagnética. Vários nomes são dados a esta radiação em diferentes contextos. Por exemplo, quando elétrons são acelerados em direção a um alvo metálico num tubo de raios-X emitem radiação eletromagnética (fótons) e é conhecido por radiação de Bremsstrahlung ou radiação de freiamento.

Em particular na aplicação de aceleradores circulares como os síncrotrons, onde as partículas carregadas são aceleradas a velocidades muito altas, a radiação é denominada radiação síncrotron. A potência irradiada é proporcional à quarta potência da velocidade das partículas e é inversamente proporcional ao quadrado do raio da trajetória. A fórmula clássica para a potência (a partir das equações de Maxwell) irradiada a partir de um elétron acelerado é dado pela equação Eq. 2.1:

$$P = \frac{2Ke^2}{3c^3} a^2 \quad (\text{Eq.2.1})$$

onde,  $K$  é a constante de Coulomb ( $8,988 \times 10^9 \text{ N.m}^2/\text{C}^2$ ),  $e$  é a carga do elétron,  $c$  é a velocidade da luz e  $a$  é a aceleração. Para uma órbita circular não relativística, a aceleração é apenas a aceleração centrípeta,  $v^2/r$ . As órbitas de interesse em aceleradores são altamente relativísticas, de modo que a aceleração relativística pode ser obtida a partir de

$$a = \frac{1}{m} \frac{dp}{d\tau} = \frac{1}{m} \gamma \frac{d(\gamma mv)}{dt} = \gamma^2 \frac{dv}{dt} = \gamma^2 \frac{v^2}{r} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

onde,  $\tau = \frac{t}{\gamma}$  (*tempo próprio*) e  $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$

Logo, a potência irradiada é dada por:

$$P = \frac{2Ke^2}{3c^3} \left[ \gamma^2 \frac{v^2}{r} \right]^2 = \frac{2Ke^2 \gamma^4 v^4}{3c^3 r^2} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Na construção de aceleradores síncrotrons, a Equação 2.3 é rigorosamente levada em consideração. No sistema altamente relativístico como nos aceleradores síncrotrons, o termo  $\gamma^4$  é o que define a perda da radiação, já que as velocidades das partículas são praticamente constantes. Nos aceleradores síncrotron o raio do anel de armazenamento é fixado na sua construção. Como a perda da radiação é inversamente proporcional ao quadrado do raio (Eq. 2.3); logo, quanto maior for o seu raio, menor a perda. A fonte de luz síncrotron brasileira atual tem um diâmetro de 30m, sendo que a nova fonte de luz (Sirius) terá um diâmetro de 137m. A complexidade dos cálculos envolvidos nos fenômenos físicos, acerca da radiação síncrotron pode ser encontrada em diversos trabalhos publicados na literatura <sup>[14, 15, 16]</sup>.

Uma fonte de luz síncrotron é uma combinação de diferentes tipos de aceleradores de elétrons, incluindo um anel de armazenamento. Possui um acelerador linear (LINAC) e um síncrotron injetor (booster). O LINAC produz e acelera o feixe de elétrons a uma energia de 100 a 200 MeV; ao passar pelo booster são acelerados e sua energia aumenta até 1 a 3 GeV. O anel é o destino final dos elétrons acelerados. Ele pode armazenar uma corrente de trabalho de até 200mA. Graças a um eficiente sistema de ultra-alto-vácuo, o feixe de elétrons é mantido em órbita definida por ímãs, por dezenas de horas, produzindo luz síncrotron continuamente.

A Figura 2.1 mostra um esquema de uma fonte de radiação síncrotron com suas respectivas estações de trabalho <sup>[17]</sup>.

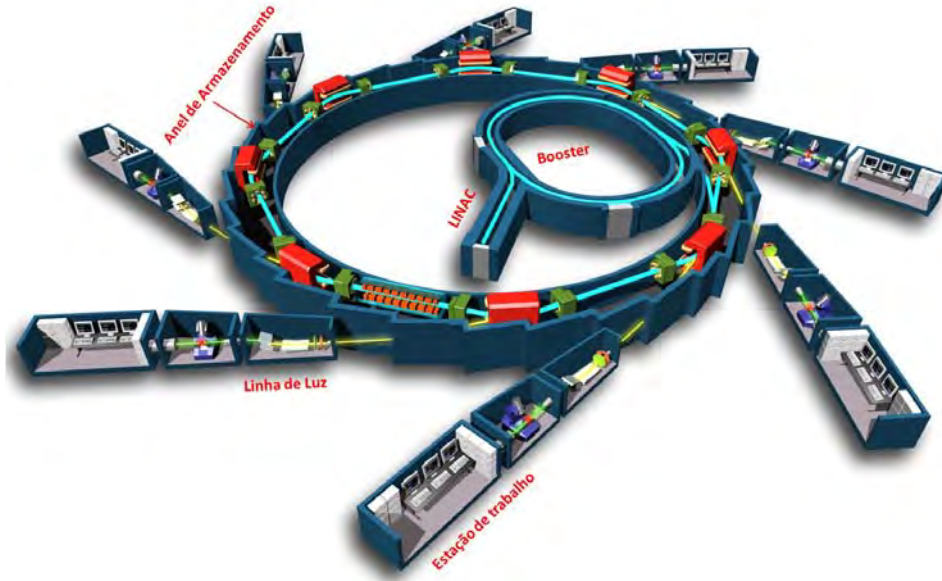


Figura 2.1 – Representação esquemática de uma típica fonte de radiação síncrotron  
17

No esquema apresentado na Fig. 2.1, as janelas de berílio e / ou de diamante são adaptadas nas saídas das linhas de luz em cada estação de trabalho.

## 2.2 Histórico e Aplicações da Radiação Síncrotron

A luz síncrotron foi observada pela primeira vez em 24 de abril de 1947, e anunciada em maio do mesmo ano por um grupo de pesquisadores da General Electric, em um trabalho intitulado, “Radiation from Electrons in a Synchrotron” [15]. No experimento realizado, os pesquisadores usaram um acelerador que possuía um tubo transparente por onde foi possível observar a olho nu o brilho intenso da radiação. A Figura 2.2 mostra uma fotografia do equipamento utilizado na época. No detalhe da figura é possível observar o brilho intenso da radiação síncrotron gerada no acelerador. O equipamento usado na época tinha um poder de aceleração de aproximadamente 70MeV. A parte transparente do equipamento foi construída para que fosse possível observar as faíscas geradas durante os experimentos; no entanto, ao invés disso o que se observou foi um arco brilhante de elétrons. A máquina possuía um tubo circular (anel) com raio de aproximadamente 30 cm onde os elétrons eram acelerados [16].

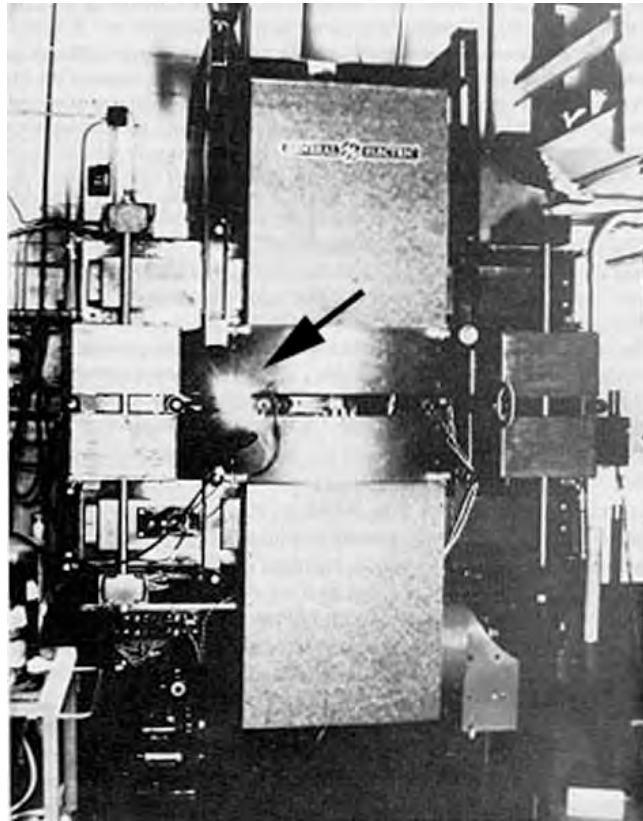


Figura 2.2 – Acelerador Betatron da General Eletric usado na descoberta da radiação Síncrotron <sup>16</sup>

O que os pesquisadores observaram foi o resultado de elétrons que viajavam a velocidade próxima a da luz. Três anos mais tarde em 1950, outro grupo de pesquisadores do Instituto Lebedev em Moscou, conseguiu os mesmos resultados usando uma fonte de 250 MeV. As experiências iniciais usando a radiação síncrotron como ferramenta de pesquisa, foram iniciadas em meados de 1960, quando pesquisadores começaram a estudar os espectros de absorção de gases nobres. Dois anos mais tarde, cientistas japoneses começaram a estudar a absorção de filmes finos de metais usando um síncrotron de 750MeV. A partir desses experimentos tornou-se possível medir a fotoemissão em filmes finos de alguns metais. A primeira geração de síncrotron surgiu com o desenvolvimento dos anéis de armazenamento de elétrons. Estas máquinas foram construídas com o intuito de compreender as leis fundamentais da matéria e as interações das partículas. O Tantalus I, construído na Universidade de Wisconsin foi o primeiro a utilizar essa tecnologia, e tinha um total de 10 linhas de luz com monocromadores. Com a

tecnologia de armazenamento aumentou-se o ciclo de trabalho, além de possibilitar um fluxo mais elevado da radiação síncrotron com feixes estáveis. A segunda geração de síncrotron surgiu com as fontes dedicadas. Nos aceleradores da primeira geração o principal interesse era o estudo da física de alta energia e nuclear, enquanto que o da segunda geração o foco principal era a obtenção de radiação síncrotron. Graças aos aperfeiçoamentos incorporados ao longo dos anos, as fontes de luz síncrotron tornaram-se uma das principais ferramentas, indispensáveis em pesquisas pura e aplicada numa variedade de áreas, oferecendo novas oportunidades ao estado da arte nas investigações. No início dos anos 1990 surgiu uma nova classe de fonte de luz síncrotron a terceira geração <sup>[18]</sup>. A principal vantagem neste tipo de fonte é a baixa emitância (feixes pequenos e de baixíssima divergência) e uso intensivo de dispositivos de inserção magnéticos chamados de onduladores. A qualidade no brilho dessas fontes é de alguns milhares de vezes, quando comparada com as fontes de gerações anteriores. A nova fonte de luz síncrotron brasileira será uma fonte de terceira geração com tecnologia de ímãs permanentes de baixo campo magnético para os dipolos. A luz emitida nestes ímãs é de baixa potência, daí o baixo consumo da fonte <sup>[19]</sup>.

### **2.3 Histórico da Síntese do Diamante**

Por apresentar algumas das mais cobiçadas propriedades, o diamante sempre despertou interesse da humanidade. Descobertas recentes revelaram o uso do diamante em brocas datada do século IV a.C. Os povos da antiguidade acreditavam que os diamantes eram lascas das estrelas que de alguma forma tinham caído na Terra. As primeiras caracterizações do diamante foram feitas pelos físicos William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg. Utilizando raios-x, determinaram que as formas alotrópicas do carbono cristalino eram cúbica (diamante), hexagonal (grafite) e amorfa.

A densidade do diamante é maior que a da grafite, portanto era natural que o uso de pressões elevadas fosse um bom indicativo para a conversão de outras formas de carbono em diamante.

Uma das primeiras tentativas plausíveis de obtenção de diamante sob pressão foi efetuada por Moissan (1897), que resfriou, em água, ferro líquido saturado com carbono, a fim de cristalizar diamante no interior dos glóbulos de ferro resfriados, devido à compressão do carbono pelas superfícies dos glóbulos durante o resfriamento. Outra tentativa foi executada por Hannay (1880), que aqueceu misturas orgânicas ricas em carbono e nitrogênio, no interior de tubos de aço selados. A maior parte desses tubos explodiu pela expansão dos materiais contidos em seu interior, embora alguns tenham resistido. Tenham ou não conseguido obter diamante, ambos utilizaram o princípio de que eram necessárias elevadas pressões para a síntese de diamante. De fato, para transformar grafite em diamante, são necessárias pressões da ordem de 11 e 12 GPa, e temperaturas entre 2700 e 3700°C sem levar em consideração a adição de catalisadores. É pouco provável que os experimentos realizados naquela época tenham atingido tais condições de processamento. Somente em 1920 é que foram estabelecidos por Mithing, os fundamentos teóricos, a partir de dados termodinâmicos, para a síntese de diamante a altas pressões. Foi a partir dessas observações que trinta e cinco anos mais tarde, pesquisadores da General Electric anunciaram em 1955 a primeira síntese de diamante por HPHT (High Pressure – High Temperature). A Figura 2.3 mostra com detalhe o equipamento usado na época da primeira síntese de diamante.

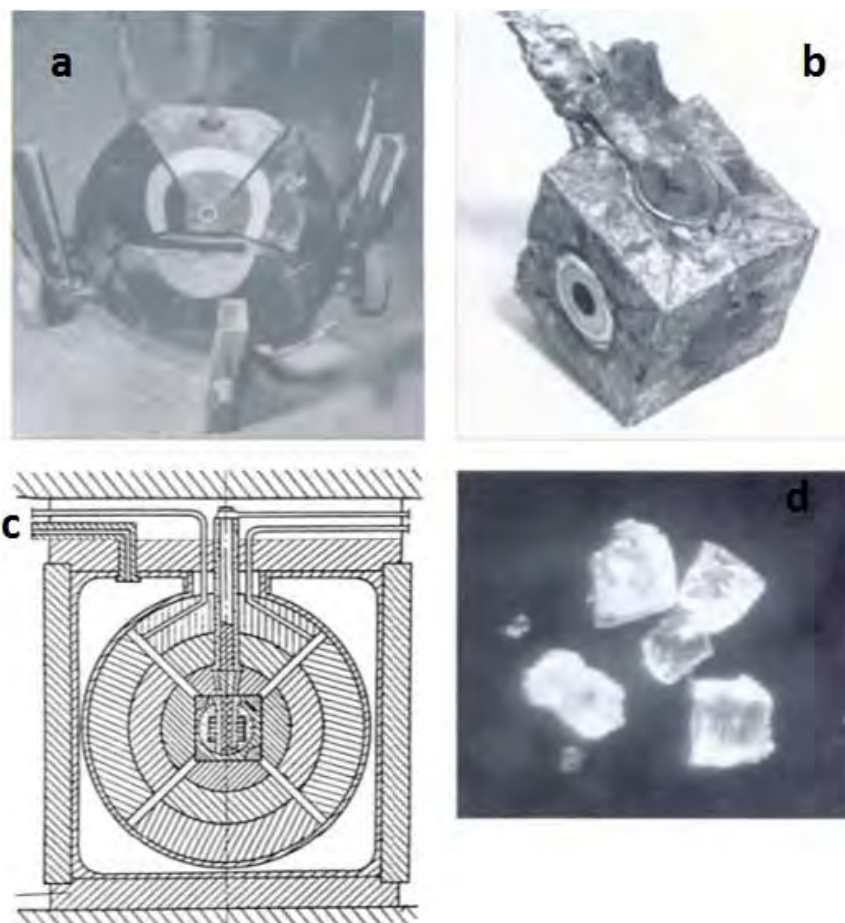


Figura 2.3 – Equipamento da GE usado na síntese dos primeiros diamantes - a) prensa, b) mistura de grafite, c) diagrama e d) partículas de diamante <sup>20</sup>

Este equipamento era composto de uma grande prensa cúbica, que continha seis bigornas dispostas em forma de uma esfera <sup>[20]</sup>. O volume da amostra era de aproximadamente 40 cm<sup>3</sup>, um tamanho enorme naquele tempo. O primeiro diamante foi produzido a partir de uma mistura de cementita (Fe<sub>3</sub>C) e grafite. Essa mistura foi submetida a uma pressão de cerca de 75 Kbar e aquecido a uma temperatura de mais de 1500°C. Após 3min de aquecimento, vários cristais de diamante escuros foram formados. Os pesquisadores da época descobriram que era necessária a ação catalítica de algum metal fundido para a síntese do diamante em alta pressão. De acordo com as pesquisas, os principais testados metais eram os elementos do Grupo VIII B (Fe, Co, Ni, Ru, Th, Pd, Os, Ir, Pt e) além de alguns metais de transição (Mn, Cr, e Ta) <sup>[21]</sup>.

O sucesso da síntese de diamante é fruto do trabalho de vários grupos de pesquisas (incluindo cientistas Suecos) e é difícil atribuir à contribuição para apenas alguns indivíduos.

Graças a esse desenvolvimento tecnológico, foi possível a viabilização também da sintetização de nitreto de boro cúbico (c-BN) e a produção de compactos de diamantes policristalino (PCD), e de c-BN (PCBN) <sup>[22]</sup>. Apesar do c-BN apresentar dureza inferior ao do diamante, ele é considerado *superduro* e ainda apresenta uma vantagem sobre o diamante, já que pode ser usado em usinagem de materiais ferrosos, ao contrário do diamante, pois, apresenta afinidade com o Fe. Em paralelo com o diamante, o cBN é extensamente empregado na indústria de abrasivos, na fabricação de ferramentas de corte, usinagem em geral, mineração, perfuração, indústria automotiva, aeroespacial, etc.

Em 1961, o diamante foi convertido diretamente a partir da grafite, sem a utilização de catalisadores por cientistas da DuPont <sup>[20]</sup>. Foi a partir de alguns inconvenientes encontrados na tecnologia de HPHT (altas pressões e altas temperaturas), que a comunidade científica voltou-se para uma nova tecnologia desenvolvida quase que em paralelo com a de HPHT, por William G. Eversole em 1953 <sup>[23, 24, 25]</sup>, a qual utilizava a deposição a partir da fase vapor, em baixa pressão (10mtorr a 1 atm) e temperaturas menores. Antes de Eversole alguns pesquisadores europeus, por volta de 1911 já haviam tentado crescer diamante a partir da fase gasosa. O material fonte de carbono usado era o acetileno, na presença de vapor de mercúrio a 1000°C. Na década de 1940 surgiram rumores, que trabalhadores alemães haviam crescido diamantes usando uma tocha de acetileno, porém isso nunca foi confirmado.

De uma perspectiva histórica, os avanços na síntese de diamante evoluíram a partir do trabalho de Eversole com a técnica de CVD (Chemical Vapor Deposition). Porém a técnica de CVD, ainda viria a enfrentar fortes resistências dos conhecedores da técnica de HPHT, pois apesar de apresentar a vantagem da síntese em baixa pressão e temperatura, as taxas de crescimento eram extremamente baixas, na faixa de 0,1nm/h e não havia seletividade, ou seja,



além de diamante, cresciam grafite e outras formas de carbono, limitando o uso da técnica. Com isso na década de 60, os esforços concentraram-se em atacar seletivamente a grafite durante a deposição CVD, o que foi conseguido com êxito através da adição de hidrogênio no processo.

Observando a Figura. 2.4 é possível notar a diferença existente entre os processos CVD e HPHT, em termos de temperatura e pressão <sup>[26]</sup>. As faixas de temperatura e pressão no processo CVD são bem menores que o HPHT.

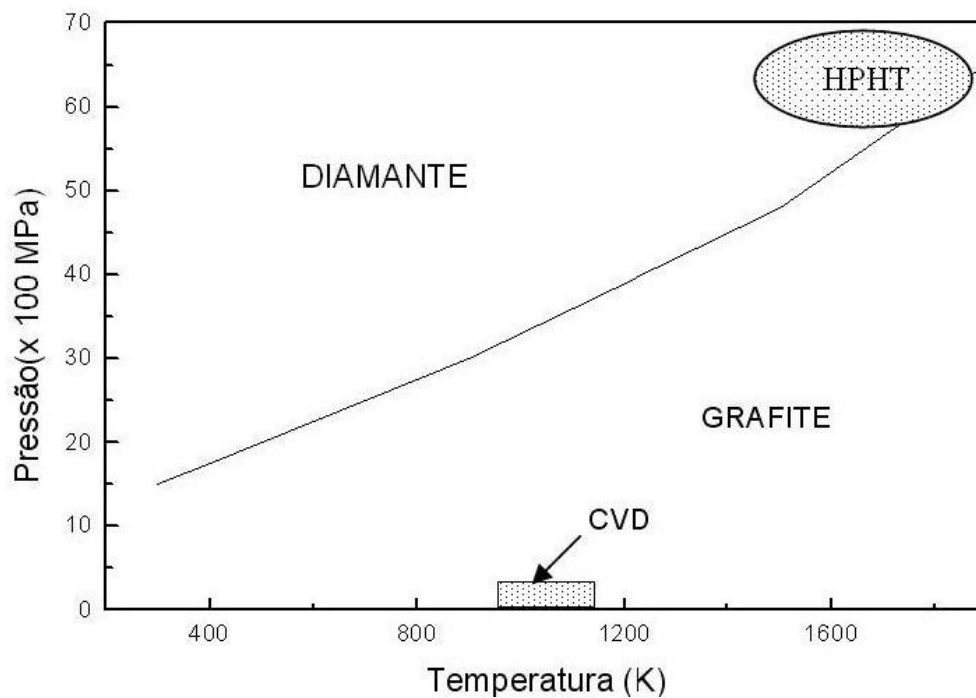


Figura 2.4 – Pressão de equilíbrio das fases diamante e grafite <sup>26</sup>

Em meados dos anos 70, o trabalho de Eversole foi aperfeiçoado por Spitsyn e Bouilov e posteriormente por Derjaguin [1981], onde foram realizados diversos experimentos físico-químicos. No ano seguinte um grupo de pesquisadores japoneses liderado por Nabuo Setaka et al <sup>[27]</sup> apresentaram à comunidade científica uma nova descoberta no processo de crescimento de filmes CVD. Nesse novo método eles utilizaram um filamento quente para ativação do hidrogênio e dos hidrocarbonetos presentes na mistura de gás, que ficou conhecido no meio científico como HFCVD (hot-filament chemical vapor deposition). Com isso a técnica que na década de 60 não despertava interesse econômico, pois as perspectivas de aplicabilidade do processo não eram

promissoras, com a divulgação do trabalho de Setaka, tornou-se umas das mais utilizadas no processo de produção de diamante sintético. Com as conquistas dos pesquisadores japoneses, reacendeu o interesse comercial no diamante CVD, especialmente nos EUA, onde até o final da década de 1980 mais de 30 empresas estavam investigando como esse novo material poderia ser aplicado a seus negócios. No início da década de 90 existiam no mundo cerca de 250 grupos trabalhando na área de crescimento de diamante, e dois anos mais tarde esse número já se aproximava de mil.

Esse salto deveu-se ao fato de novas tecnologias na obtenção do diamante CVD terem sido introduzidas no meio científico, dentre elas, a de ativação por plasma <sup>[28]</sup> e por chama de combustão <sup>[29]</sup>.

No Brasil, o primeiro diamante artificial foi produzido em 1987 no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA), do Instituto de Física da UFRGS. Quatro anos mais tarde o grupo DIMARE iniciava suas atividades de pesquisas, com o objetivo de desenvolver filmes de diamante CVD para fins de desenvolvimento de partes dos satélites do INPE <sup>[30]</sup>.

## **2.4 Mecanismos de Deposição Química, a Partir da Fase Vapor**

Desde a disseminação da técnica CVD ativada com hidrogênio atômico, na década de 80, o diamante sintético tem ocupado lugar de destaque no mercado mundial de produtos diamantados, devido ao sucesso da síntese do diamante CVD, em baixas pressões (1,33 a  $1,01 \cdot 10^5$  Pa) e baixas temperaturas (em torno de 1100 K). Graças a essa técnica, muitas aplicações industriais começaram a surgir. A partir deste período, a comunidade científica, as agências de fomento e as companhias industriais investiram em pesquisa e desenvolvimento tecnológicos e fizeram com que as expectativas do uso deste produto, nas mais diversas aplicações, aumentassem com o passar dos anos <sup>[31, 32]</sup>.

A técnica de deposição de filmes de diamante via CVD consiste, essencialmente, na deposição de espécies gasosas quimicamente ativadas sobre um substrato. A ativação do material de partida pode ser feita através de

um filamento aquecido, de uma tocha de oxi-acetileno, plasma ou descarga elétrica. No caso específico de filmes de diamante, o material de partida geralmente consiste em uma mistura de hidrogênio com um gás contendo carbono, tipicamente, a participação de carbono é de uma taxa de 2%.

As condições de pressão e temperatura para o processo CVD estão localizadas onde o diamante se encontra no estado metaestável, e a grafite é a forma estável do carbono cristalino. Como podemos observar, as condições de síntese de diamante pelo método CVD ocorrem fora do equilíbrio termodinâmico. À temperatura e pressão normais a energia livre de Gibbs do diamante é cerca de  $0,03\text{eV}/\text{átomo}$  mais alta que a da grafite. Entretanto, a barreira cinética da transformação é muito alta, cerca de  $3,5\text{ eV}/\text{átomo}$ , conforme está representado na Figura. 2.5 <sup>[33]</sup>.

Esta barreira de ativação (cinética) é consequência das diferentes estruturas e tipos de hibridização das duas formas grafite-diamante. Esta barreira é responsável pela metaestabilidade do diamante e da grafite em regiões fora do equilíbrio termodinâmico.

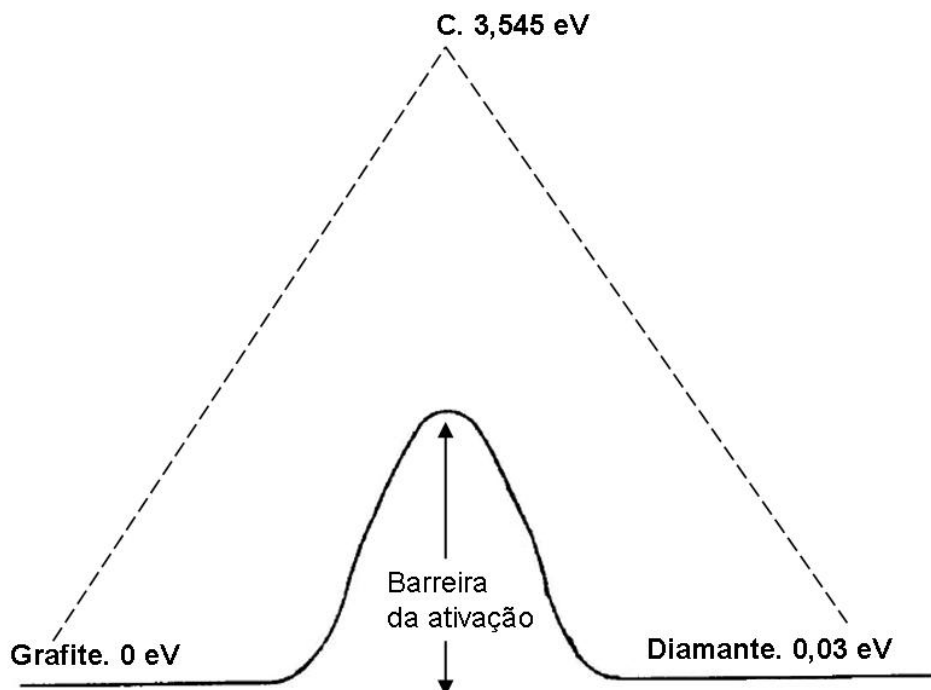


Figura 2.5 – Barreira cinética existente entre a grafite e o diamante <sup>33</sup>

A principal condição necessária para se obter diamante CVD é a presença de uma fase gasosa em não equilíbrio na região onde se pretende depositar o filme. Esta condição de não equilíbrio é alcançada através da ativação do gás. O processo de ativação é a principal diferença entre os vários métodos de crescimento de diamante hoje disponíveis. Durante o crescimento do filme de diamante, alguns processos competem com a formação do diamante. São a grafitização do diamante, a nucleação e o crescimento de depósitos de grafite. É nesse contexto que o hidrogênio atômico exerce um papel fundamental no processo de crescimento de diamante, suprimindo a nucleação e o crescimento de estruturas gráficas insaturadas.

O processo de crescimento do diamante pelo método da deposição química a partir da fase vapor (CVD) envolve algumas características gerais independente do tipo do reator a ser utilizado <sup>[34]</sup>. Os reagentes têm que, obviamente, conter pelo menos um tipo de molécula com carbono (metano, etano, etanol, etc) e outros reagentes para desbalancear a reação de deposição de compostos com ligações  $sp^2$  na direção de favorecimento da formação das ligações  $sp^3$ . O reagente usado para desbalancear a reação é o hidrogênio molecular, que funciona principalmente como diluente principal da mistura gasosa, tendo também a participação ativa do hidrogênio atômico no processo de favorecimento da formação das ligações  $sp^3$  junto à superfície <sup>[35, 36, 37]</sup>.

Além do mais, outros gases contendo elementos fortemente eletronegativos como, por exemplo, o oxigênio, o flúor, o cloro <sup>[38]</sup>, etc, podem também ser utilizados pra remoção das fases gráficas que ocorrem concomitantemente com o processo de deposição de diamante <sup>[39,40]</sup>. Bachmann et al elaboraram um diagrama de fase ternário C-H-O, a partir de estudos feitos em experimentos onde o crescimento havia tido sucesso; com isso eles observaram que para o crescimento do filmes de diamante CVD, era necessária uma combinação de carbono e oxigênio em proporções adequadas. Este diagrama é mostrado na Figura 2.6 <sup>[41]</sup>.

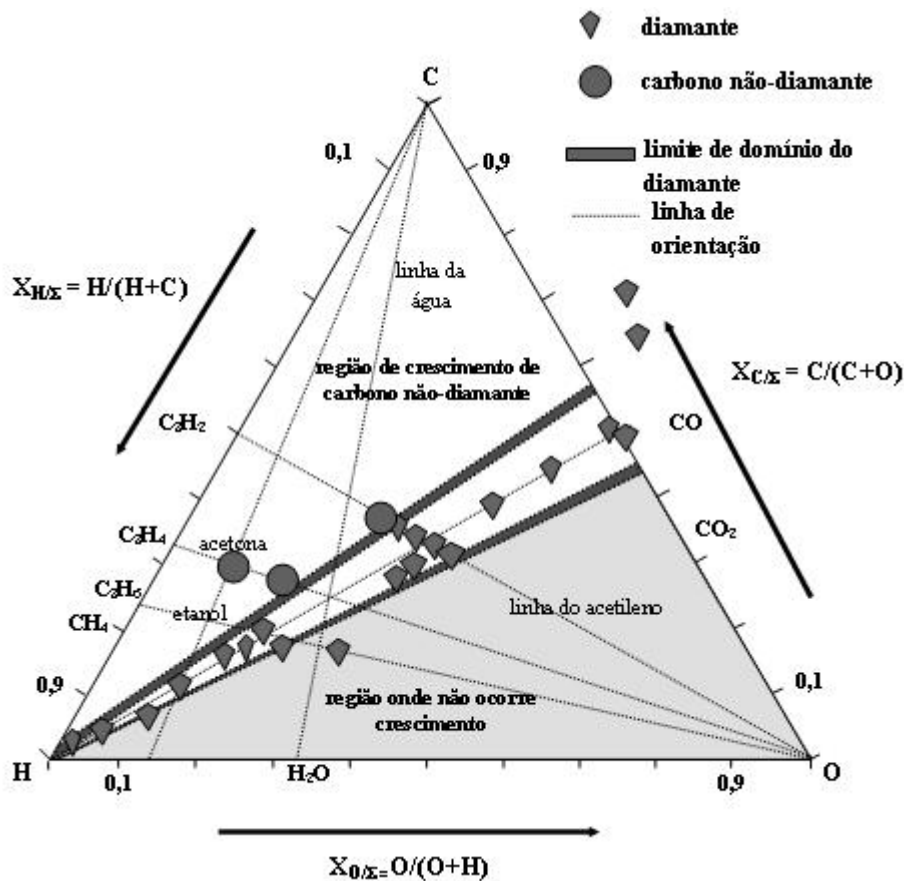


Figura 2.6 – Diagrama de fase ternário C-H-O para deposição de diamante

A maior parte dessa região do diagrama C-H-O, onde é possível crescer diamante, situa-se em torno da linha que representa uma concentração igual entre átomos de C e O; entretanto, é possível crescer filmes de diamante usando misturas gasosas sem oxigênio, desde que haja um grande excesso de átomos de hidrogênio. Assim, desde que as condições de deposição sejam energéticas o suficiente para produzir a dissociação completa das moléculas precursoras, a qualidade do filme de diamante depositado irá depender somente da proporção entre carbono-hidrogênio-oxigênio no reator. Nenhum crescimento foi observado nas regiões ricas em oxigênio, e carbono na forma não-diamante foi obtido do crescimento nas regiões do diagrama com elevado teor de carbono.

Inicialmente, é necessário produzir hidrocarbonetos ativados ou radicais livres ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ), a partir da dissociação de hidrocarbonetos a temperaturas

relativamente baixas. A Figura. 2.7 mostra um esquema genérico do processo de crescimento de diamante CVD <sup>[33]</sup>. O limite superior para a temperatura do substrato é da ordem de 1200 °C, temperatura onde ocorre a grafitação dos núcleos de diamante. Como a taxa de dissociação térmica do metano, a temperaturas inferiores a 1200 °C é muito baixa, um processo de ativação adicional, que é obtido pela reação do hidrogênio atômico com o metano, torna-se necessário.

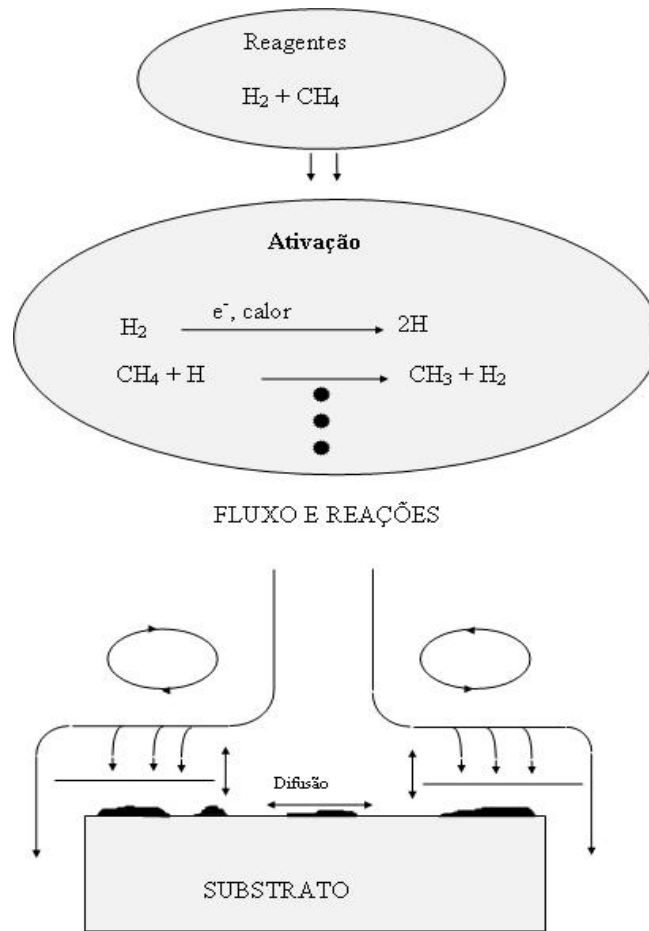


Figura 2.7 – Processo esquemático do crescimento de diamante CVD <sup>33</sup>

No esquema apresentado na Figura. 2.7 as espécies que participam da reação são transportadas por fluxo forçado, difusão e convecção através do reator, onde atinge o substrato. Sobre a superfície do substrato, podem ocorrer vários processos, tais como adsorção e dessorção de superfície, difusão de espécies, bem como reações que podem ser vantajosas ou prejudiciais ao crescimento do diamante.

Desde o desenvolvimento da tecnologia de crescimento de diamante CVD, muitos mecanismos de crescimento foram apresentados [42, 43]. Hoje em dia existe consenso sobre o provável mecanismo de crescimento. Harris e Goodwin [44] desenvolveram um modelo baseado no radical metila já que esse radical é a espécie precursora mais provável do crescimento do diamante; com isso eles conseguiram prever taxas de crescimento comparáveis às obtidas experimentalmente, sem qualquer parâmetro ajustável. A Figura. 2.8 mostra um possível mecanismo de crescimento de diamante onde os átomos de hidrogênio estão diretamente relacionados com a formação de radicais contendo carbono [45].

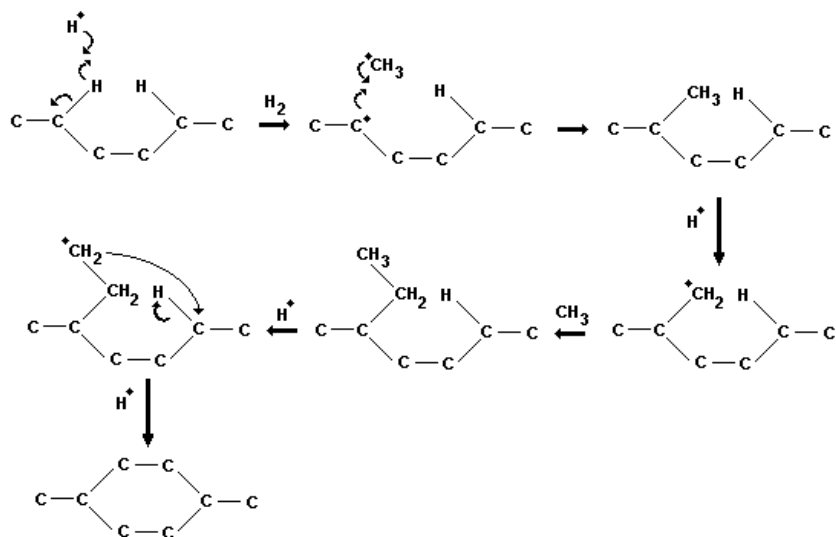


Figura 2.8 – Suposto mecanismo de crescimento de diamante CVD [45]

Para o processo de ruptura das moléculas de hidrogênio e dos hidrocarbonetos, podem-se utilizar algumas fontes de energia, dentre elas, o filamento quente [46] e plasmas de microondas [47].

## 2.5 Processo de Deposição Química, a Partir da Fase Vapor Assistida Por Filamento Quente (HFCVD)

Em meados da década de 1970, já se sabia que a produção simultânea de hidrogênio atômico durante a “pirólise” de hidrocarboneto aumentava as taxas de deposição do diamante. Partindo desse pressuposto, é que pesquisadores

realizaram testes usando descarga elétrica e filamento quente para dissociar o hidrogênio molecular ( $H_2$ ) em hidrogênio atômico. Observou-se que o hidrogênio atômico poderia ser facilmente produzido pela passagem do  $H_2$  ao longo de um filamento de metal refratário, tal como tungstênio, aquecido a temperaturas entre 1800-2300°C. A principal técnica que usa esse sistema de ativação é chamada de HFCVD (do inglês *Hot Filament Chemical Vapor Deposition*). Devido a sua simplicidade, custo de capital e operacional relativamente baixos se comparada às outras técnicas, a de HFCVD é mais popular das técnicas de crescimento de diamante a baixa pressão. Outra característica desta técnica é que ela pode ser facilmente adaptada para processos de escalonamento industrial de deposição em grandes áreas.

Nos reatores de HFCVD, os hidrocarbonetos são misturados em baixas quantidades, com hidrogênio num fluxo contínuo e, ativados termicamente pelos filamentos de tungstênio (ou tântalo) aquecidos, a altas temperaturas, acima de 2000°C.

Com isso o hidrogênio molecular é dissociado em hidrogênio atômico sobre a superfície dos filamentos o que dá início a ativação do processo. Para reatores com configurações com um único filamento, a região reativa compreende um volume pequeno ao redor do filamento, já os reatores com múltiplos filamentos apresentam uma região reativa maior, porém a distribuição dos filamentos deve obedecer a uma configuração que permita o crescimento de maneira uniforme sobre a superfície do substrato.

Harris et al <sup>[48]</sup> demonstraram que  $CH_3$  e  $C_2H_2$  constituem, junto com o hidrogênio atômico, as principais espécies precursoras durante o crescimento do diamante em reator de filamento quente. May <sup>[49]</sup> mostra através de simulação da composição gasosa das espécies presentes próximo à superfície dos substratos que durante o crescimento de diamante com a técnica de HFCVD, a taxa de crescimento, a morfologia do filme e o tamanho do cristal são influenciados pela competição entre átomos de hidrogênio, radicais  $CH_3$ , e outras espécies  $C_1$  para reagirem com as ligações livres na superfície do substrato.



O filamento deve ser capaz de produzir hidrogênio atômico em grandes quantidades, a ponto de criar uma supersaturação de hidrogênio atômico na região de crescimento, para que este possa estabilizar a superfície do diamante e fazer a erosão preferencial da grafite.

Devido à saturação da atmosfera em hidrocarbonetos, os filamentos reagem em um processo de carbetação, formando  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C, que afeta a estrutura e a microestrutura do filamento e influencia no processo de nucleação de filmes de diamante, retardando o início da nucleação [50, 51, 52].

Com o aumento da temperatura do filamento, a concentração de radicais metila aumenta de maneira linear, devido à maior decomposição do metano. Porém, quando o filamento atinge a temperatura de 2200°C, a produção de radicais metila atinge um patamar. Com o processo de carbetação a resistência do filamento aumenta de maneira gradual até atingir um limite. O tempo de carbetação do filamento está ligado diretamente com a concentração de metano da fase gasosa. A Figura. 2.9 mostra o gráfico de um experimento em que foi analisada a resistência em função do tempo [53].

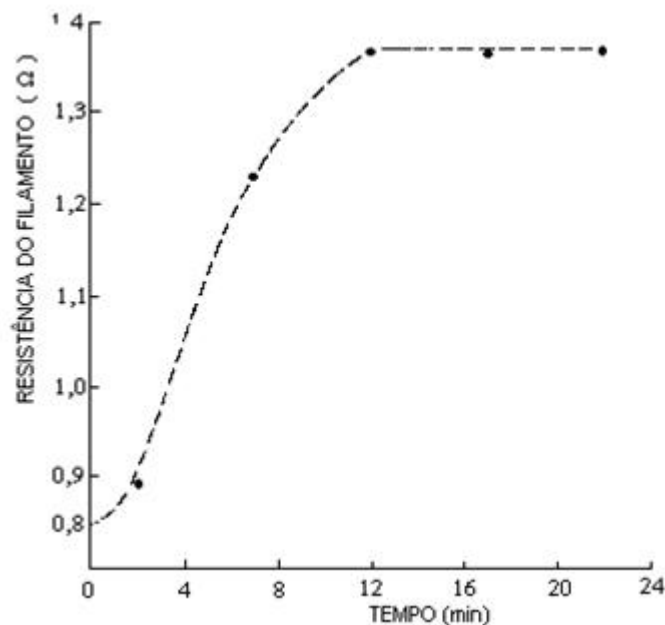


Figura 2.9 – Resistência do filamento versus tempo de carbetação [53]

Existem outros métodos de deposição química de diamante a partir da fase vapor; dentre os quais, o assistido por plasma de microondas (MPECVD do inglês *Microwave Plasma Enhanced CVD*); onde o hidrogênio molecular é dissociado através da transferência de energia dos elétrons na bola do plasma. Sendo que a região reativa, neste caso, é coincidente com a região de ativação; assim o substrato é colocado próximo à bola de plasma.

Segundo May <sup>[54]</sup> a potência de um reator de microondas típico (Figura. 2.10) está em torno de 5kW, entretanto as próximas gerações de reatores poderão atingir potências muito superiores (50kW – 80kW) o que permitirá a obtenção de taxas de deposição altas, já que as taxas de deposição nesses reatores são proporcionais à potência.

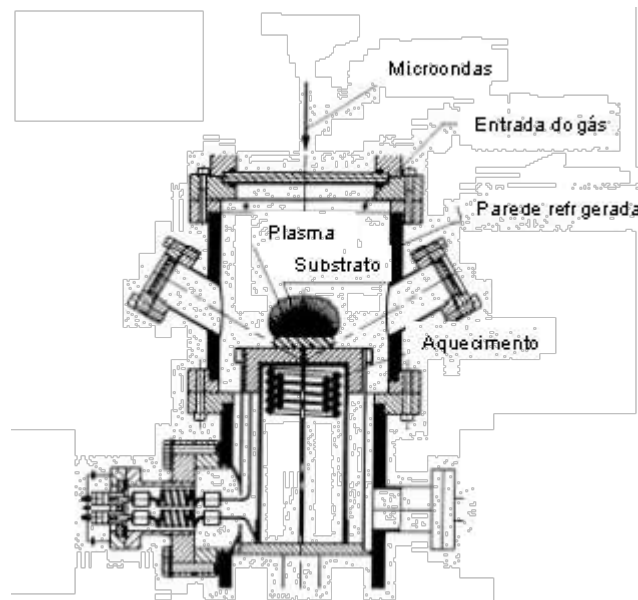


Figura 2.10 – Esquema de um reator de plasma de microondas para crescimento de filmes de diamante <sup>54</sup>

Há ainda os assistidos por chama de combustão, onde a reação da combustão produz uma fase gasosa muito quente (acima de 3000°C) que produz hidrogênio atômico suficiente e outras espécies de radicais. A adição de hidrogênio à mistura oxi-acetileno reduz a quantidade de carbono amorfo nos filmes de diamante.

### 2.5.1 O Papel do Hidrogênio Atômico

Em sistemas de plasma tais como micro-ondas, RF ou reatores de arcos DC, o H é produzido homoganeamente no plasma. A equação que descreve o processo de dissociação do hidrogênio molecular no plasma é dada por:



onde a dissociação do hidrogênio molecular por elétrons de baixa energia (12eV) pode ocorrer via excitação eletrônica segundo Stibbe e Tennyson <sup>[55]</sup>. Em sistemas de filamento quente (HFCVD) o hidrogênio molecular se dissocia sobre a superfície do filamento quente. A região reativa compreende um volume pequeno ao redor do filamento. A formação do hidrogênio atômico perto da superfície do filamento é altamente endotérmica. A recombinação do hidrogênio atômico na superfície do substrato é altamente exotérmica. Assim, o hidrogênio atômico atua como um portador de calor do filamento para a superfície de crescimento. De um aspecto geral, o hidrogênio atômico ataca a grafite cerca de 20 a 30 vezes mais rápido do que o diamante <sup>[56]</sup>. Sendo assim, a grafite e outras fases não diamante, são removidas do substrato. O hidrogênio atômico estabiliza a superfície do diamante. Em condições típicas de crescimento de diamante CVD, a recombinação homogênea do H é um processo lento, e os átomos de H são capazes de se difundir até o substrato antes da recombinação no gás.

A taxa da reação de recombinação direta depende da pressão, devido à necessidade de um terceiro corpo (M) para eliminar o excesso de calor da recombinação; ou seja:



A 20Torr o tempo característico para essa reação é da ordem de 1s <sup>[48]</sup>. Na presença de uma pequena quantidade de hidrocarboneto, um segundo caminho compete com a reação (2.5) e, em muitos casos, domina a taxa de recombinação. Isto é devido a duas reações



e



Goodwin et al. [57] através de simulações numéricas demonstraram que o tempo de recombinação é reduzido a cerca de 50ms pra uma composição de gás de 0,5% CH<sub>4</sub> em H<sub>2</sub>. Muitos pesquisadores afirmam que o mecanismo envolvido no crescimento do diamante CVD, apresenta uma cinética química de deposição extremamente complexa [58, 59], principalmente devido à competição pela deposição entre os carbonos com hibridização sp<sup>3</sup> (diamante) e sp<sup>2</sup> (grafite) e as diversas reações químicas que podem ocorrer.

## 2.6 Diamante Nanocristalino

Assim como os filmes de diamante microcristalino (MCD), os filmes de diamante nanocristalino (NCD) podem ser crescidos por quaisquer umas das técnicas convencionais de crescimento de diamante CVD. Esses processos incluem o HFCVD, DCCVD (do inglês *Direct Current Plasma CVD*), MPECVD (do inglês *Microwave Plasma Enhanced CVD*) etc. O requisito básico para todas as técnicas citadas, é a geração de uma grande quantidade de hidrogênio atômico [60]. O que difere dos demais processos é adição de um gás inerte no ambiente de crescimento do diamante MCD. Diferentemente dos filmes MCD, os filmes NCD são constituídos de pequenos grãos da ordem de 20–50nm, e rugosidade superficial próximo de 30nm. Por outro lado, há um número maior de contornos de grão que contêm impurezas substancias gráficas. A sua rugosidade aumenta dependendo da espessura do filme. Recentemente uma segunda categoria de filmes NCD foi apresentada à comunidade científica com o nome de filmes UNCD (do inglês *Ultra-nanocrystalline diamond*) [61].

Os filmes UNCD são crescidos em um ambiente CVD rico em argônio (>90%) e pobre de hidrogênio, e têm tamanho de grão típico de 2-5nm, independentemente da espessura do filme. No UNCD, os nanogrãos são incorporados numa matriz não-diamante e os filmes apresentam uma

quantidade significativa de ligações  $sp^2$  (até 5%) [62]. Os filmes UNCD são eletricamente condutores, devido à matriz não-diamante. Tanto os filmes NCD quanto UNCD apresentam, em geral, um alto módulo de Young, dureza elevada e um baixo coeficiente de atrito macroscópico, devido à sua rugosidade superficial baixa.

A redução drástica no tamanho de grão sugere que o mecanismo de formação dos filmes de diamante UNCD, é diferente dos filmes de diamante CVD convencionais, e o crescimento é dominado pela renucleação. Nos filmes NCD a renucleação é muito baixa e acima, de aproximadamente, 1  $\mu\text{m}$  de espessura o filme começa a se tornar microcristalino [63], indicando que o processo de crescimento NCD é muito similar ao MCD. Apenas os núcleos iniciais são menores e a densidade de nucleação é alta. Os modelos atuais de crescimento de diamante nanocristalino sugerem que na região de ativação, estão presentes diversas espécies incluindo,  $\text{H}^+$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}$ , além do dímero  $\text{C}_2$  que conseguem participar do processo. No entanto o radical metila ( $\text{CH}_3$ ) ainda exerce papel dominante. Barbosa et. al. propõem em seu estudo que o balanço entre as frações molares das espécies presentes na fase gasosa, principalmente o  $\text{C}_2\text{H}_2$  e  $\text{H}$  é quem determina a fase preferencial de crescimento, e morfologia do filme, de maneira que afeta o tamanho de grão do diamante depositado por CVD [64]. Atualmente, os principais estudos convergem a um único modelo de crescimento baseado no radical metila para as diferentes estruturas de diamante CVD.

### **2.6.1 O Papel do Argônio**

Desde a divulgação dos primeiros estudos [65, 66] acerca do controle da microestrutura do diamante, a partir da inserção de um gás inerte (Argônio ou Hélio) no ambiente de crescimento, que a comunidade científica vem buscando entender melhor estes processos de crescimentos; seja através de modelos matemáticos ou mesmo experimentalmente. Estudos [67] *in situ* feitos através da técnica de espectroscopia de emissão ótica, em sistema de HFCVD mostraram que a concentração de hidrogênio atômico diminui significativamente na área em torno do substrato; especialmente em altas taxas

de  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ . Essa diminuição na concentração de hidrogênio atômico facilita a renucleação e favorece as fases grafíticas. Barbosa et al mostraram que dessa forma é possível manter um crescimento de diamante estável em equilíbrio com as fases grafíticas, até que em concentrações mais altas de carbono ocorra a transição do UNCD para o crescimento de nanografite, deixando de haver o crescimento estável de diamante. Um fenômeno observado pela inserção de argônio no ambiente de crescimento de diamante CVD é a mudança na morfologia superficial do filme. Para concentrações de Ar acima de 75%vol, os cristais perdem sua característica micrométrica e apresentam uma nova estrutura, composta de grãos de tamanho nanométricos <sup>[68]</sup>. Já para concentrações acima de 90%vol. de argônio, os grão de diamante apresentam morfologia de diamante ultrananocristalino. Alguns pesquisadores atribuem esse fato às colisões entre os átomos de argônio e o filme <sup>[69]</sup>; já que tais colisões poderiam formar defeitos no filme, o que favoreceria a renucleação. No entanto, Barbosa et al <sup>[58]</sup> realizaram experimentos em reatores HFCVD, onde as colisões energéticas de íons de argônio são improváveis, e mostraram o mesmo tipo de comportamento: variando as concentrações de argônio observa-se que a sua inserção no ambiente de crescimento, além de modificar a morfologia do filme, também provoca uma mudança na qualidade do filme depositado <sup>[70]</sup>. Alguns trabalhos divulgados na literatura reportam um aumento significativo na taxa de crescimento de filmes para concentrações abaixo de 50% de argônio <sup>[71, 72]</sup>. Acima desse valor, tanto a taxa de crescimento quanto o tamanho de grão diminui com a adição de argônio. A Figura 2.11 mostra um gráfico que relaciona a taxa de crescimento com a concentração de Ar no ambiente de crescimento.

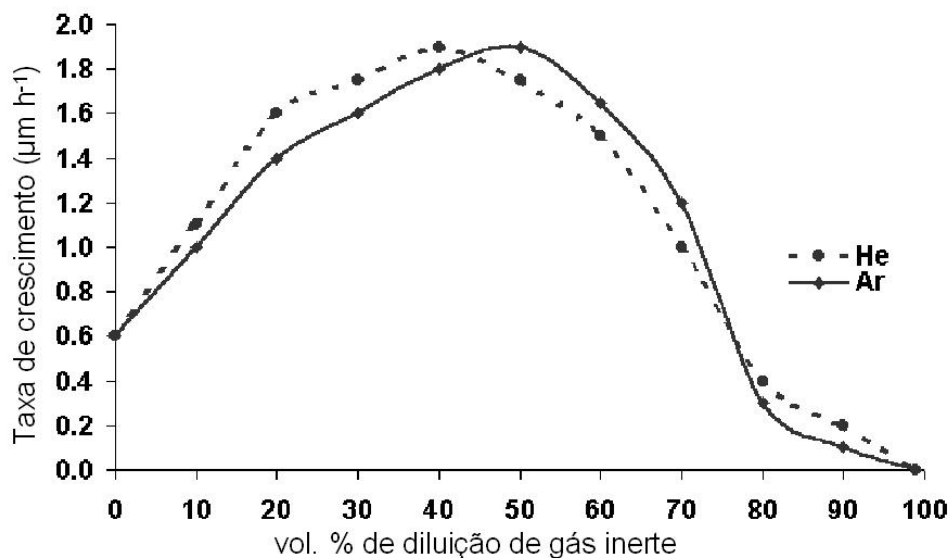


Figura 2.11 – Taxa de crescimento do diamante em função da concentração de hélio e argônio <sup>72</sup>

A taxa foi calculada em função do tempo de crescimento e a espessura do filme. No caso do hélio, a taxa máxima foi para concentração de até 40% vol. Com a adição do gás inerte há um aumento na diluição dos radicais e do hidrogênio atômico. Como não há reação entre o gás inerte e esses radicais formados, o tempo de vida destas espécies estaria aumentando. A ampliação do livre caminho médio dos radicais e do hidrogênio atômico pode ser o responsável pelo aumento observado na taxa de crescimento.

Para o caso do sistema de HFCVD, a diminuição na taxa de crescimento a partir de 50% vol de Ar, é atribuída ao enfraquecimento da eficiência do filamento quente. Essa perda de eficiência atenua a dissociação do hidrogênio molecular no filamento, tendo como consequência uma diminuição na quantidade de hidrogênio atômico que atinge o substrato. Uma das principais vantagens na adição desse tipo de gás é a obtenção de filmes menos rugoso que o MCD. A Figura 2.12 mostra três espectros Raman, com as alterações na qualidade do filme, proveniente da adição de Ar na mistura gasosa. Nela são mostrados os espectros Raman característicos de filmes de diamante MCD, NCD e UNCD (do inglês – Ultrananocrystalline Diamond)

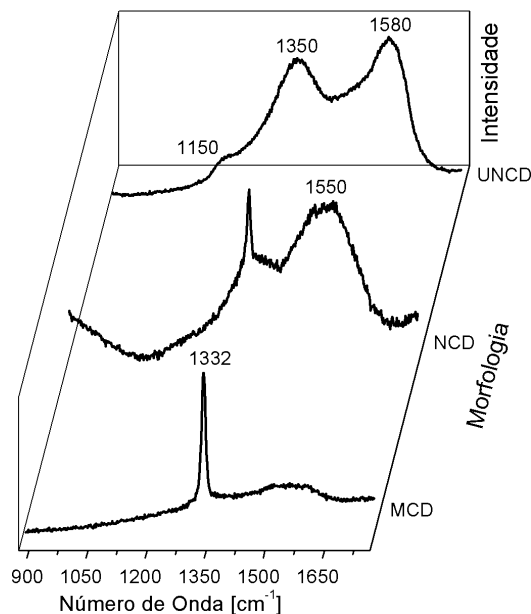


Figura 2.12 – Espectros Raman de filmes crescidos com diferentes concentrações de argônio na mistura gasosa <sup>64</sup>

O primeiro espectro mostra o Raman do diamante MCD, com o pico característico do diamante em  $1332\text{ cm}^{-1}$ . O segundo mostra um espectro Raman de um filme NCD, com o pico do diamante em  $1332\text{ cm}^{-1}$  e uma banda larga em  $1550\text{ cm}^{-1}$ , atribuída às ligações do tipo  $sp^2$ . Com o aumento da concentração de argônio uma nova banda, próximo de  $1350\text{ cm}^{-1}$  surge (terceiro espectro). A banda em  $1350\text{ cm}^{-1}$  juntamente com o seu par em  $1150\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com a presença do transpoliacetileno no contorno de grão <sup>[73]</sup> e é característica de nanoestruturas de diamante. O surgimento dessas novas bandas nos espectros Raman, é um sinal da existência de um número muito elevado de defeitos na estrutura do filme, proveniente especialmente de ligações do tipo  $sp^2$ , que são atribuídos ao processo de desordem na estrutura que resultam da presença do argônio na mistura gasosa.

## 2.7 Mecanismos de Nucleação

O controle da nucleação é uma das etapas mais importantes no processo de crescimento de filmes de diamante CVD, pois, influencia diretamente nas propriedades (orientação, adesão, transparência, tamanho de grão, etc.) do filme <sup>[74]</sup>. Para o crescimento de diamante CVD em substratos não diamante, a



nucleação é um processo altamente localizado e a densidade é muito baixa da ordem de  $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ . Muitos trabalhos mostram que as taxas de nucleação em substrato que formam carbetos (Si, Mo, W) são cerca de 1-2 ordem de grandeza maiores que os substratos que não formam (Cu, Au), porém continuam baixas [1]. Assim sendo é fundamental que haja um pré-tratamento antes do processo de crescimento para que se obtenha uma maior densidade de nucleação e um filme contínuo de alta qualidade [75]. Existem atualmente diversos mecanismos que possibilitam o aumento significativo nas taxas de nucleação. Um dos processos mais populares consiste em fazer ranhuras na superfície do substrato com abrasivos de diamante. Neste método a densidade de nucleação pode atingir taxas da ordem de  $10^6$ - $10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Na maioria das vezes esse pré-tratamento é feito com o auxílio de um banho de ultra-som. Outro método bastante difundido no meio científico e mais eficiente é o BEN (do inglês *Bias Enhanced Nucleation*). O processo consiste em aplicar uma diferença de potencial entre o substrato e a região de ativação [76]. Com essa diferença de potencial, os íons são acelerados em direção ao substrato e com isso há um aumento na densidade de nucleação. A Figura 2.13 mostra um esquema de um sistema de BEN adaptado a um reator de HFCVD [77].

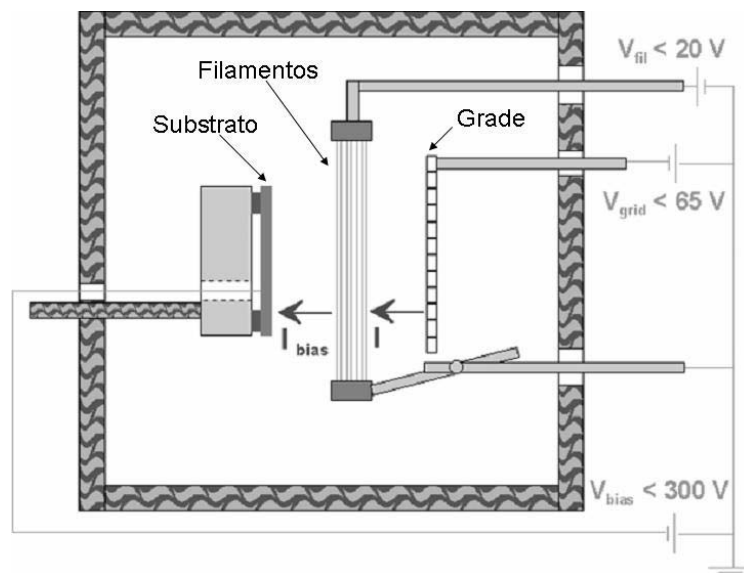


Figura 2.13 – Desenho esquemático de um sistema de BEN adaptado a um reator de HFCVD [77]

Esse é um dos processos mais eficientes reportado na literatura, pois as taxas de nucleação estão entre  $10^8 - 10^{11} \text{cm}^{-2}$ . Por outro lado, o processo de BEN apresenta alguns inconvenientes, como por exemplo, a incorporação de núcleos grafíticos na matriz do diamante [78]. Esse tipo de fenômeno pode comprometer a qualidade do filme depositado e limitar a sua aplicação. Existe ainda um processo no qual um material fotoresiste (spin-coating) impregnado com partículas de diamante é aplicado sobre o substrato, e que atinge taxas da ordem de  $10^9 \text{cm}^{-2}$  [1]. Um processo tão eficiente quanto o BEN, porém sem a inconveniente incorporação de partículas de grafite no filme, é o processo de semeadura de partículas de 4nm de diamante sobre o substrato. Este processo consiste em saturar a superfície do substrato com partículas nanométricas de diamante, antes do processo de crescimento e, assim, obter uma densidade de nucleação elevada [79, 80]. Dependendo do tratamento, as taxas de nucleação podem atingir densidades da ordem de  $10^{11} \text{cm}^{-2}$ . Recentemente, um trabalho explorou a interação eletrostática entre as nanopartículas de diamante e o substrato, através de um processo de semeadura (Kim et al) [81]. Neste processo chamado de ESND (do inglês *Electrostatic Self-assembly Seeding of Nanocrystalline Diamond*) a energia superficial do substrato foi modificada a partir da funcionalização, com um polímero solúvel em água ou outro solvente. Com esse método, a densidade de nucleação é da ordem de  $10^{11} \text{cm}^{-2}$ . O tópico seguinte descreve de maneira sucinta, o processo de obtenção das nanopartículas de diamante usada neste trabalho.

## 2.8 Nanopartículas de Diamante

As nanopartículas de diamante de 4nm são obtidas a partir de um processo de detonação controlada, em uma câmara selada e blindada [82]. A síntese da obtenção de diamante por detonação já é conhecida a mais de 40 anos; porém por razões de segurança foi mantida em segredo por um longo período. Somente no ano de 1988 é que o processo se tornou mundialmente conhecido com a publicação de alguns trabalhos de pesquisadores Soviéticos [83] e Americanos [84]. O método de obtenção é relativamente simples: uma carga explosiva é detonada na câmara selada e todo material gerado da explosão, inclusive o diamante, é coletado e purificado. A fonte de carbono responsável

pela síntese do diamante, geralmente é do próprio material explosivo. Os explosivos mais utilizados atualmente na síntese do diamante são uma mistura de Trinitrotolueno – TNT ( $C_7H_5N_3O_6$ ) e Hexogeno – RDX ( $C_3H_6N_6O_6$ ). A decomposição explosiva do TNT libera uma enorme quantidade de carbono. Portanto, o TNT é a fonte principal de carbono para a síntese das nanopartículas de diamante. O RDX é um explosivo mais potente do que o TNT e é usado para manter os parâmetros de detonação da mistura a um nível desejado <sup>[85]</sup>. A Figura 2.14 ilustra um esquema geral da síntese de diamante por detonação.

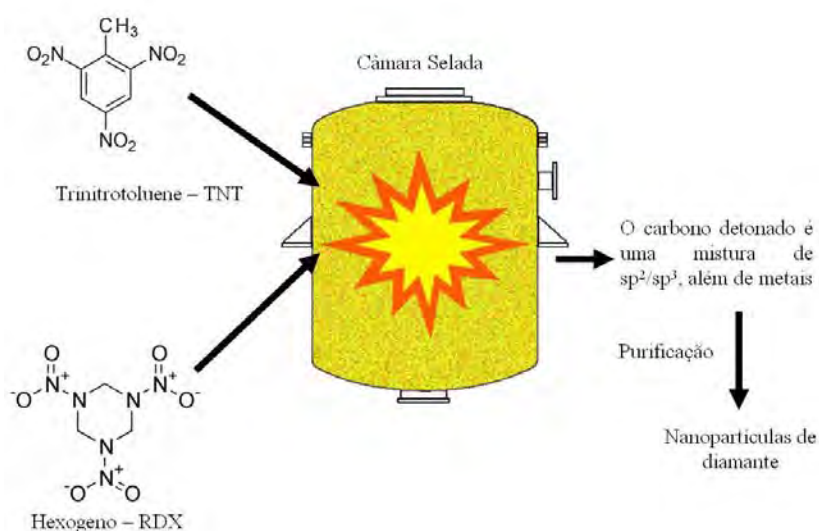


Figura 2.14 – Esquema simplificado da síntese de diamante por detonação

Com a detonação, são geradas impurezas provenientes tanto da câmara (metais), quanto dos resíduos do material explosivo (carbono não diamante), logo, é necessário que seja feita uma purificação. Esta purificação é feita usando soluções ácidas (ex: ácido clórico- $HClO_4$ , e ácido nítrico-  $HNO_3$ ), onde são eliminadas as impurezas do processo. O resultado final é um pó de partículas nanométricas de diamante, composto por partículas de 4nm (partículas primárias) combinado com aglomerados de estruturas rígidas com tamanhos que podem atingir centenas de nanômetros ou mesmo vários microns <sup>[86]</sup>. Para que essas nanopartículas de diamante possam ser usadas com eficiência no processo de semeadura (aumentar a densidade de

nucleação), antes do processo de crescimento, é fundamental que as nanopartículas estejam desaglomeradas.

### 2.8.1 Desaglomeração de Nanopartículas de Diamante

As nanopartículas de diamante (ND) produzida pelo processo de detonação são espécies únicas de diamante sintético, já que apresentam inúmeras aplicações, tanto no campo tecnológico [87, 88], como em áreas biológicas [89, 90]. No entanto, a dificuldade de desaglomeração dos agregados restringe bastante a sua aplicação [91]. Atualmente é aceito pelos pesquisadores da área de nanomateriais, que existem dois tipos de agregados: os “agregados moles”, proveniente das adsorções das partículas e, os “agregados duros”, causados pelas ligações químicas entre as partículas. Alguns pesquisadores afirmam que, as partículas não são apenas ligadas por interações eletrostáticas, mas também através de ligações covalentes entre grupos funcionais de superfície, bem como pela fuligem das estruturas ao redor de cada partícula primária. A Figura 2.15 ilustra como seria a estrutura destes aglomerados [92].

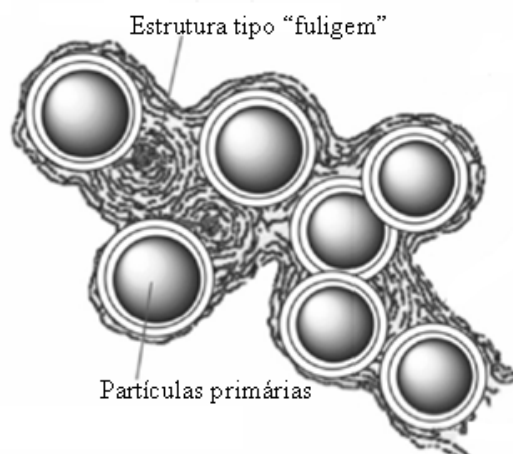


Figura 2.15 – Modelo da estrutura dos aglomerados de diamante <sup>92</sup>

Nos últimos dez anos boa parte dos trabalhos com nanopartículas de diamante, esteve focada nos processos de desaglomeração dos agregados, devido a seu elevado grau de aplicabilidade. Diversos são os métodos reportados na literatura, que relatam o sucesso no processo de desaglomeração das nanopartículas de diamante [93]. No entanto, o mecanismo principal para

desaglomeração das partículas é basicamente o mesmo; uso de moinhos de alta energia ou ultra-som de alta potência; sempre auxiliado com micro esferas cerâmicas/aços. O uso do ultra-som de alta energia (sem as esferas) não é suficiente para quebrar os aglomerados das nanopartículas. Alguns trabalhos indicam que a funcionalização destas nanopartículas, através de tratamento de oxidação ou hidrogenação, facilita a desaglomeração [94]. A Figura 2.16 mostra um dos mecanismos usados no processo de desaglomeração [95].

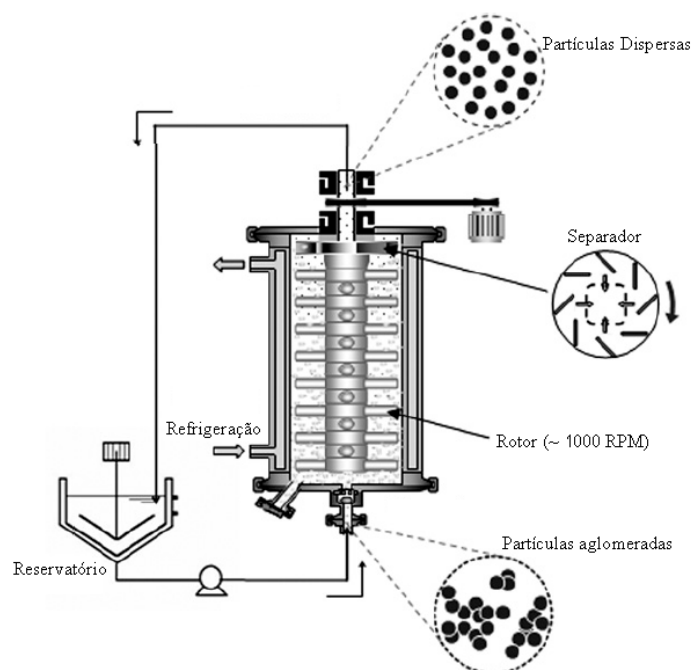


Figura 2.16 – Diagrama esquemático de um moinho de esferas <sup>95</sup>

No diagrama da Figura 2.16 uma solução com pó de diamante é bombeada para dentro do recipiente do moinho, que contém esferas com diâmetros entre 15 -100µm, e um rotor de centrifugação. Com a agitação (~1000RPM) da solução no recipiente, os aglomerados são quebrados graças ao choque com as esferas. Após a quebra as esferas são separadas (permanecem no recipiente) através de um mecanismo adaptado na parte superior do equipamento. As esferas usadas nestes equipamentos são de materiais extremamente duros, geralmente de zircônia. O produto final são partículas com tamanho médio de 15nm. Outro método bastante eficiente é o uso de ultra-som de alta energia, auxiliado com esferas de diâmetros micrométricos. Neste mecanismo existe a combinação das forças de cisalhamento induzidas

pelas esferas e a cavitação gerada pelo ultra-som. No desenvolvimento deste trabalho nós usamos um ultra-som de alta energia, juntamente com micro-esferas de zircônia para quebrar os agregados. Os detalhes de todo processo serão discutidos no tópico de materiais e métodos. Para que as nanopartículas permaneçam desaglomeradas é fundamental que estejam sempre imersas em uma solução. Uma característica das nanopartículas de diamante, é que mesmo após a desaglomeração, elas tendem a se reaglomerar novamente com o passar do tempo. Um dos fatores que contribuem para essa reaglomeração é a sua estrutura do tipo fuligem, conforme mostrada na Figura 2.15. Na maioria dos processos é usado algum tipo de defloculante polimérico (solúvel na solução) para retardar a reaglomeração. Neste trabalho foi utilizado um polímero solúvel em água.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS PARA DEPOSIÇÃO DE DIAMANTE CVD**

As propriedades estruturais e funcionais dos filmes MCD e NCD produzidas neste trabalho foram estudadas por várias técnicas analíticas e metrológicas incluindo espectroscopia de absorção de raios-X de estrutura fina (XASFS), microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV - FEG), espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) e espectroscopia Raman. A energia superficial do substrato foi obtida pela medida do ângulo de contato, com o auxílio de um goniômetro. A seguir serão discutidas de maneira sucinta algumas destas técnicas de caracterização, dando ênfase às suas principais características úteis ao desenvolvimento deste trabalho.

Além das técnicas de caracterização, este capítulo tratará dos métodos experimentais específicos: crescimento por HFCVD, dispersão de nanopartículas e ataques químicos controlados.

#### **3.1 Técnicas de Caracterização**

No desenvolvimento deste trabalho as técnicas de caracterização exerceram um dos principais papéis, já que ajudaram na compreensão dos efeitos dos pré-tratamentos a que as amostras foram submetidas, assim como no entendimento sobre as melhores condições de crescimento dos filmes de diamante microcristalino (MCD) e nanocristalino (NCD).

##### **3.1.1 Espectroscopia de Espalhamento Raman**

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica poderosa, capaz de determinar as propriedades químicas e estruturais de materiais sólidos ou líquidos, através de um método simples, não destrutivo de medida. Através dela é possível a identificação de materiais orgânicos e inorgânicos em poucos segundos. A análise por Espectroscopia Raman é feita sem necessidade de preparações ou manipulações de qualquer natureza, das amostras a serem analisadas. Quando a amostra é muito grande, ela pode ser examinada localmente através de um sistema especial de lentes ou através de fibras

ópticas. Dentre as técnicas existentes, a espectroscopia Raman é uma das mais indicadas para determinar a presença das diversas fases dos materiais carbonosos. O espalhamento Raman pode ser explicado como sendo uma colisão inelástica entre um fóton incidente e uma molécula, num determinado estado inicial de energia. O termo “inelástico” denota o fato de que o processo de espalhamento resulta num ganho ou numa perda de energia pela molécula, ou seja, a frequência da luz espalhada difere daquela que incidiu sobre a amostra <sup>[96]</sup>.

Em sólidos, essa diferença entre a radiação incidente e a espalhada, corresponde à energia vibracional da rede cristalina do material estudado. Essa frequência de vibração possibilita determinar como os átomos estão ligados, a geometria da rede cristalina, ou ainda, como as espécies químicas presente interagem entre si ou com o meio.

Por ser uma técnica não-destrutiva, suas aplicações variam desde análises qualitativas até quantitativa e atingem várias áreas de investigações científicas, tais como a química, física e a biologia. Muitas vezes, é usada simplesmente para identificar uma espécie química, em outros casos, associada ao espectro de absorção no infravermelho, é usada para deduzir a simetria das espécies químicas, atribuir as frequências vibracionais obtidas dos respectivos modos de vibração, obter constantes de força, etc.

Para o diamante CVD e outras formas alotrópicas de carbono, a técnica tem-se constituído num dos importantes recursos para a caracterização, visto que não é uma técnica destrutiva e possibilita a identificação de diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor a amostra. Os espectros de espalhamento Raman, neste trabalho, foram obtidos usando um equipamento Micro-Raman Sistema 2000 da Renishaw, pertencente ao LAS/INPE.

Nas Figuras 3.1a e 3.1b têm-se exemplos de espectros de espalhamento Raman do diamante natural e de um filme de diamante CVD. A posição do pico de espalhamento Raman em  $1332\text{ cm}^{-1}$ , observada em ambos os espectros, corresponde ao diamante. A banda centrada em torno de  $1550\text{ cm}^{-1}$ , que



aparece no espectro de espalhamento Raman do diamante CVD, corresponde ao carbono amorfo [97].

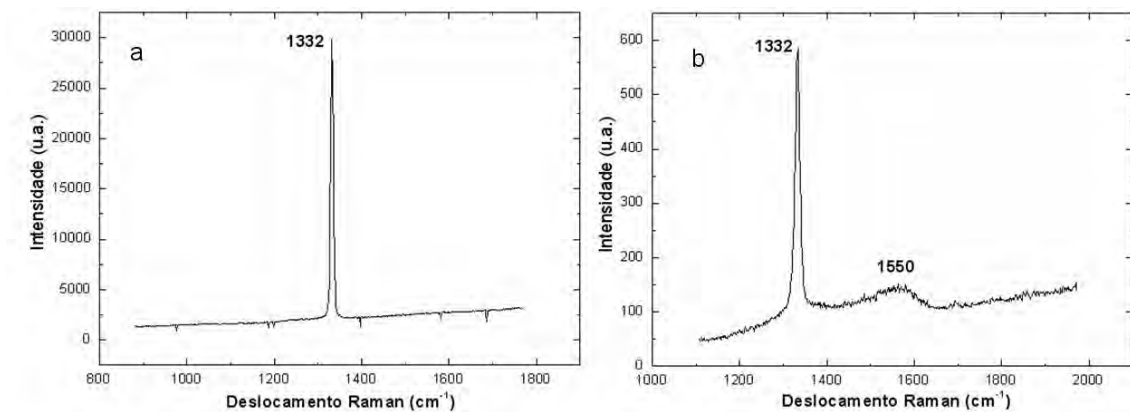


Figura 3.1 – Espectros Raman a) do diamante natural e b) do diamante CVD

A espectroscopia Raman, em particular do diamante, é sensível ao estado de tensão da rede cristalina, o que é identificado pelo deslocamento da posição do pico Raman, com relação ao pico do material não tensionado. Com base na equação Eq.(3.1), desenvolvida por Ager e Drory [98] é possível calcular quantitativamente o nível de tensão compressiva do filme de diamante depositado sobre um substrato.

$$\sigma = -0.567(v_m - v_0) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde  $v_0$  é o valor do pico característico do diamante  $1332\text{cm}^{-1}$  e  $v_m$  representa o valor do deslocamento Raman do filme analisado.

### 3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é um microscópio que utiliza elétrons em vez de luz para formar imagens. O microscópio utiliza um feixe focalizado de alta energia para gerar uma variedade de sinais na superfície das amostras. Os sinais que derivam das interações elétrons-amostra revelam informações sobre a amostra, incluindo morfologia superficial, composição química e estrutura cristalina. O MEV produz imagens de aparência tridimensional varrendo-se a superfície de

uma amostra sólida ou em pó em linhas paralelas, com um feixe muito fino de elétrons de energia variável, em geral de 10 e 50keV. Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Pela emissão de elétrons secundários a topografia de uma amostra pode ser visualizada com uma riqueza de detalhes impossíveis de serem alcançadas por um microscópio óptico [99, 100]. A Figura 3.2 mostra em resumo os possíveis sinais gerados pela interação do feixe de elétron com a amostra [101].

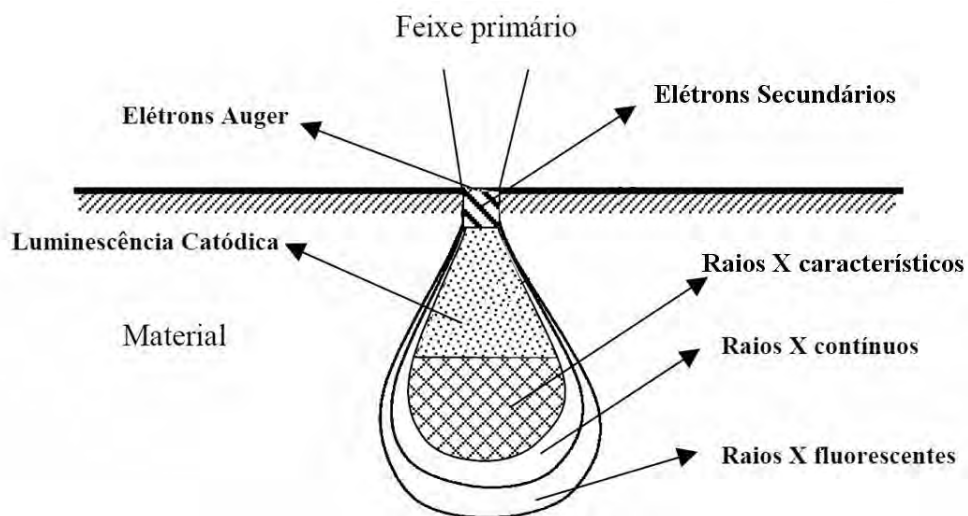


Figura 3.2 – Sinais resultantes da interação do feixe de elétrons primários com a amostra [101]

Os elétrons secundários são provenientes da interação inelástica do feixe primário (gerado pelo MEV) com o substrato. Neste tipo de interação os elétrons do feixe perdem energia que é transferida para os elétrons do substrato. Essa transferência de energia pode remover os elétrons das últimas camadas e passarem a se movimentar através do material. A consequência direta disto é que, em se tratando dos elétrons secundários, o contraste nas imagens resulta da topografia da amostra, sendo os picos brilhantes e os vales escuros. Por definição os elétrons que são emitidos da amostra com energia inferior a 50 eV são chamados de elétrons secundários.

Outro fenômeno importante devido ao impacto dos elétrons é a emissão de raios-X pelo material sob análise. Como os raios-X emitidos são característicos

do material, é possível fazer uma análise por dispersão de raios-X - EDX (do Inglês: *Energy Dispersive X-ray*), para conhecer a composição química da amostra.

Neste trabalho, as imagens de microscopia eletrônica de varredura foram usadas para examinar desde a morfologia dos filmes, assim como os efeitos das nanopartículas de diamante dispersas sobre a superfície de deposição dos filmes no substrato de silício. Todas estas análises e imagens foram realizadas em microscópios da marca JEOL JSM-5310 pertencente ao LAS/INPE e JEOL SEM-FEG JSM 6330F pertencente ao LNLS.

### **3.1.3 Microscópio de Força Atômica**

O microscópio de força atômica AFM (do inglês *Atomic Force Microscopy*) é um tipo de microscópio de varredura por sonda, com altíssima resolução de imagens, da ordem de frações de nanômetros. O AFM é constituído por uma viga em balanço (“cantilever”) com uma ponta (sonda) afiada na sua extremidade, que é usada para fazer a varredura da superfície da amostra. O princípio de funcionamento do AFM consiste em medir a interação das forças entre os átomos da ponta e os da superfície, e os resultados são convertidos em imagens, com o auxílio de recursos computacionais. São duas as principais forças envolvidas no processo de varredura: as de atração e de repulsão. Quando a ponta se aproxima da superfície da amostra, ela é atraída por uma gama de forças atrativas como, por exemplo, as chamadas forças de van der Waals. De origem química, essas forças atuam em distâncias que variam na ordem de algumas dezenas de nanômetros. À medida que a ponta se aproxima muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Essas forças repulsivas têm origem no princípio de exclusão de Pauli. A grande vantagem do AFM é a possibilidade de estudar não apenas materiais condutores, mas também todo tipo de material isolante. A Figura 3.3 mostra uma imagem de um “cantilever” de AFM com a ponta na extremidade <sup>[102]</sup>.

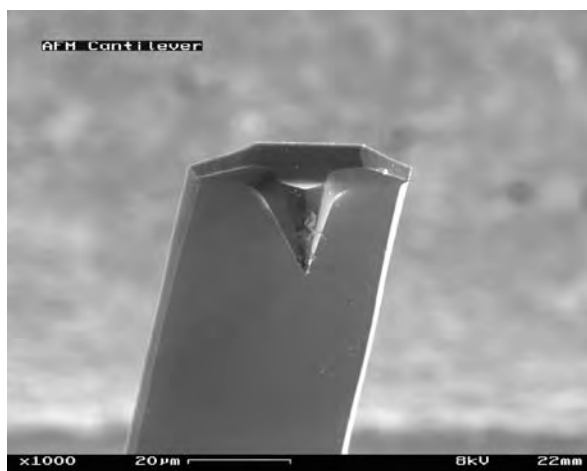


Figura 3.3 – “Cantilever” do AFM com a ponta na extremidade <sup>102</sup>

Conforme ocorre a varredura, o “cantilever” sofre deflexões ou torções em resposta à força de interação entre a ponta e a amostra. A amostra a ser analisada é apoiada sobre uma cerâmica piezoelétrica. Sobre o cantilever se incide um laser que é refletido a um fotodetector. A Figura 3.4 mostra um esquema simplificado de um AFM <sup>[103]</sup>.

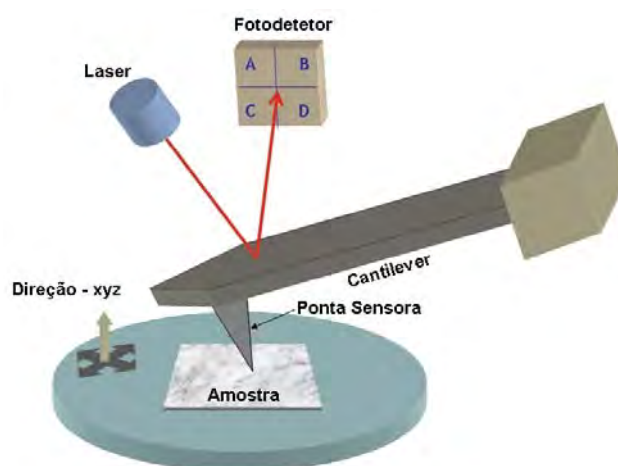


Figura 3.4 – Diagrama esquemático de um sistema de AFM <sup>103</sup>

No fotodetector são medidas as deflexões sofridas pelo cantilever devido às forças de interações. A partir de um computador, um programa transforma os resultados dessas deflexões em imagens. O Microscópio de Força Atômica usado neste trabalho foi um AFM da marca Veeco modelo Multimode, que pertence ao LAS/INPE.

### 3.1.4 Medidas de Ângulo de Contato

O ângulo de contato é uma medida da capacidade de um líquido se espalhar sobre uma superfície. A medida de ângulo de contato consiste em medir o ângulo formado entre o plano tangente de um esboço da gota de um líquido depositada sobre a superfície de um sólido. O ângulo de contato está ligado à energia de superfície e com a sua medida pode-se calcular a energia superficial e diferenciar as interações polares e apolares. Considerando que a gota esteja em equilíbrio estático com a superfície, o ângulo de contato pode ser definido pela equação de Young (Eq. 3.2).

$$\sigma_{LV} \cdot \cos \theta = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

onde,  $\sigma_{SL}$ ,  $\sigma_{SV}$  e  $\sigma_{LV}$  representam, respectivamente, as tensões superficiais entre sólido/líquido, sólido/vapor e líquido/vapor.

A Figura 3.5 ilustra o ângulo de contato entre a gota de um líquido e uma superfície sólida. A equação de Young é essencialmente um balanço de forças na direção horizontal.

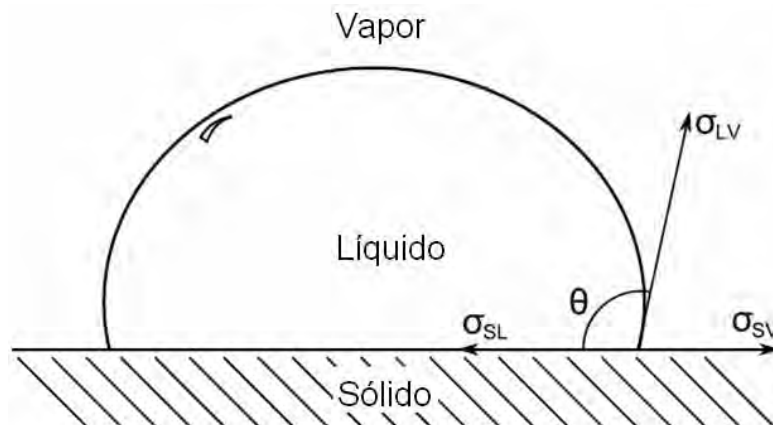


Figura 3.5 – Representações das tensões superficiais e o ângulo de contato <sup>104</sup>

A medida de ângulo de contato fornece basicamente três informações:

- a afinidade de um líquido a uma superfície sólida: se a água é usada para medir o ângulo de contato, pode-se deduzir o caráter hidrofóbico

(ângulo grande -  $>90^\circ$ , baixa energia superficial) ou hidrofílico (ângulo pequeno -  $<90^\circ$ , alta energia superficial) da superfície.

- Se vários líquidos de referência são utilizados, a energia superficial do sólido pode ser calculada.
- A medida da histerese no ângulo de contato fornece informações da rugosidade da superfície e da heterogeneidade química da superfície

Neste trabalho as medidas de ângulos de contato foram feitas num Goniômetro Krüss modelo Easy Drop Contact Angle, pertencente ao LAS/INPE.

### 3.1.5 Espectroscopia de Absorção de Raios – X de Estruturas Finas (XAFS)

A espectroscopia de absorção de raios – X de estrutura fina, usa o efeito fotoelétrico do raio-x e a natureza da onda do elétron para determinar as estruturas locais selecionadas em torno de espécies atômicas nos materiais. Quando a radiação é absorvida pela matéria, ela interage inelasticamente diminuindo a sua intensidade. Essa absorção pode ocorrer de duas maneiras:

1. No caso mais simples, chamado de *amortecimento*, os raios – X são enfraquecidos de forma que o seu comportamento pode ser descrito pela Equação 3.3.

$$I_1 = I_0 e^{-\mu \cdot x} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Esta equação descreve a atenuação do raio-X sobre uma amostra, onde  $I_0$  e  $I_1$  representam, respectivamente, o feixe incidente e o feixe transmitido através da amostra. O  $\mu$  representa o coeficiente de absorção de raios – X, e o  $x$  é a espessura da amostra.

2. O caso mais complexo ocorre quando a energia da radiação coincide com a energia de ligação do elétron de um átomo ou molécula. Neste processo ocorre um fenômeno chamado de *absorção de ressonância*, onde o elétron é forçado a sair de sua órbita atômica e a energia necessária para isso vem da radiação. Uma vez que os raios – X é uma forma de radiação de alta energia, a

ressonância ocorre com os elétrons que possuem as maiores energias de ligações.

O espectro de absorção (Figura 3.6) <sup>[105]</sup> é analisado a partir de três regiões distintas.

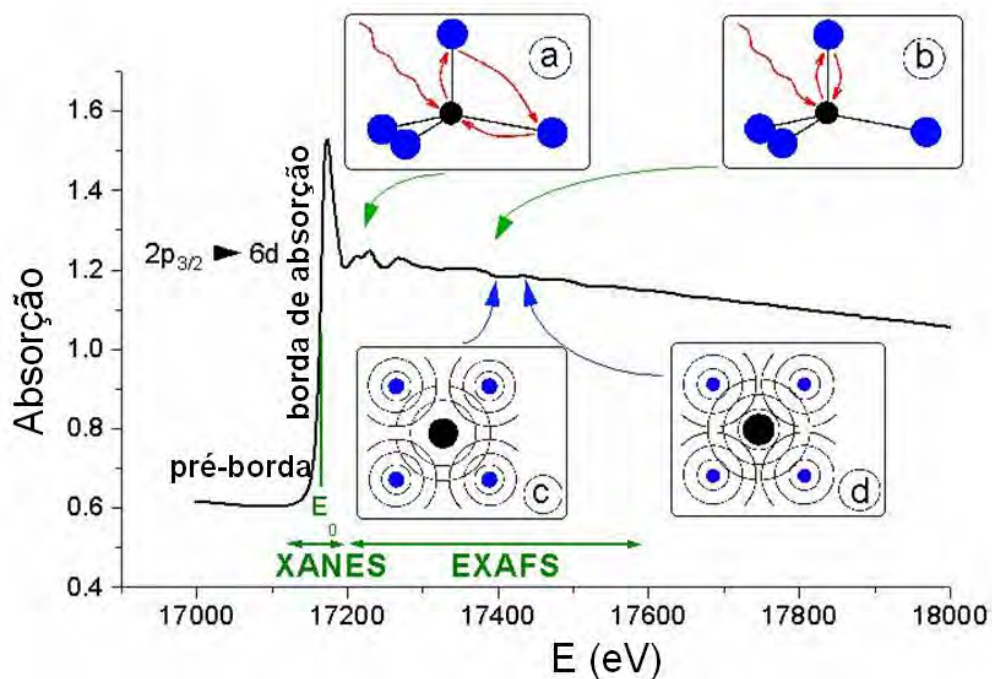


Figura 3.6 – Espectro de absorção do elemento Urânio (U) <sup>105</sup>

A primeira região é conhecida por pré-borda (pre-edge). Esta região pode fornecer informações sobre o estado de oxidação e sobre a simetria do sítio do átomo absorvedor. A segunda região é conhecida por XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure). Esta segunda região fornece informações sobre a densidade de estados desocupados e a estrutura em que os átomos absorvedores se encontram. A terceira região é denominada de EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Dependendo da energia do raio-X é possível obter informações sobre a distância (<5Å), o número e o tipo de átomos vizinhos localizados ao redor do átomo absorvedor. A junção das regiões XANES e EXAFS denomina-se XAFS (X-ray Absorption Fine Structure). Neste trabalho a técnica de XAFS foi usada no modo mais simples, para medidas de transmissão do feixe de raio-X pelas janelas de NCD. A

Figura 3.7 representa uma configuração para medida de transmissão numa linha XAFS.

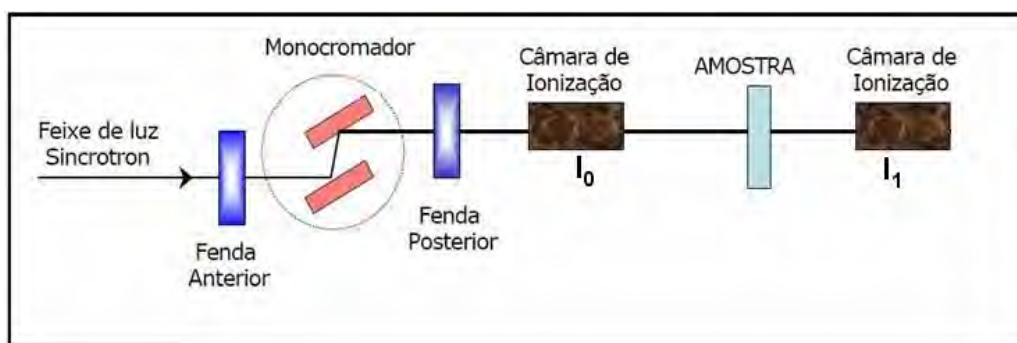


Figura 3.7 – Configuração de um experimento de transmissão convencional <sup>106</sup>

Nesta configuração o fluxo de raios – X monocromático incidente sobre a amostra é monitorado por uma câmara de ionização ( $I_0$ ) semitransparente e o fluxo de raios – X transmitido através da amostra é medido por outra câmara de ionização ( $I_1$ ) que absorve totalmente o fluxo.

### 3.1.6 Espalhamento de Raios – X a Baixos Ângulos (SAXS)

Na técnica de SAXS (Small-angle X-ray scattering), a radiação é espalhada elasticamente pela amostra e o padrão do espalhamento resultante é analisado para se obter informações sobre o tamanho, forma e orientação de alguns componentes da amostra. A análise de espalhamento por SAXS permite obter informações estruturais de macromoléculas entre 5 e 25nm de espaçamento em sistemas parcialmente ordenados de cerca de 150nm. O espalhamento ocorre quando o feixe de raios – X incide sobre a amostra e interage com os elétrons do material. A radiação é espalhada em várias direções pelos elétrons dos átomos e as ondas espalhadas interferem umas com as outras se anulando totalmente em algumas direções <sup>[107]</sup>. Os ângulos de espalhamento normalmente variam entre 0,1 e 5°. A Figura 3.8 mostra uma representação esquemática de um experimento de espalhamento a baixo ângulo. A medição é geralmente configurada em modo de transmissão onde um detetor 2D é colocado após a amostra.



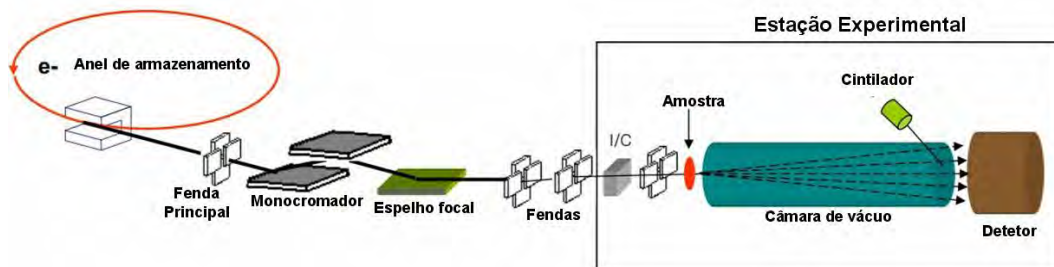


Figura 3.8 – Configuração de um experimento de transmissão convencional <sup>108</sup>

O feixe incidente sobre a amostra e o feixe espalhado podem ser descritos em função dos respectivos vetores de onda  $k_0$  e  $k$ . Para o espalhamento elástico, os vetores têm magnitudes  $2\pi/\lambda$ . A diferença entre os dois é definida como sendo o vetor de espalhamento  $k - k_0 = q$ . A amplitude da onda espalhada depende da densidade de distribuição eletrônica  $\rho(r)$  na amostra. A amplitude da onda espalhada a partir de um pequeno volume  $dV$  na amostra pode então ser escrita como

$$f(q) = \iiint dV \cdot \rho(r) e^{-iq \cdot r} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Para uma partícula no interior da matriz, a amplitude de espalhamento dependerá da diferença na densidade dos elétrons presentes nas partículas e a matriz. Na prática, as medidas de SAXS fornecem a intensidade da onda que é dado pelo módulo quadrado de  $f(q)$ .

### 3.2 Preparação da Superfície do Substrato de Silício

No desenvolvimento deste trabalho, o silício foi usado como substrato base para as deposições, tanto dos filmes de diamante MCD, quanto NCD. Os substratos de silício usados foram do tipo P (polido em um dos lados) com orientação (100), adquiridos comercialmente (Wafer World. Inc). Os substratos foram cortados em várias dimensões, respeitando-se o tamanho limite do porta-substrato do reator de deposição. Posteriormente, foram limpos em acetona, com o auxílio de um banho de ultra-som. A Figura 3.9 mostra uma

imagem de AFM da superfície do substrato de silício, caracterizado logo após a limpeza com acetona.

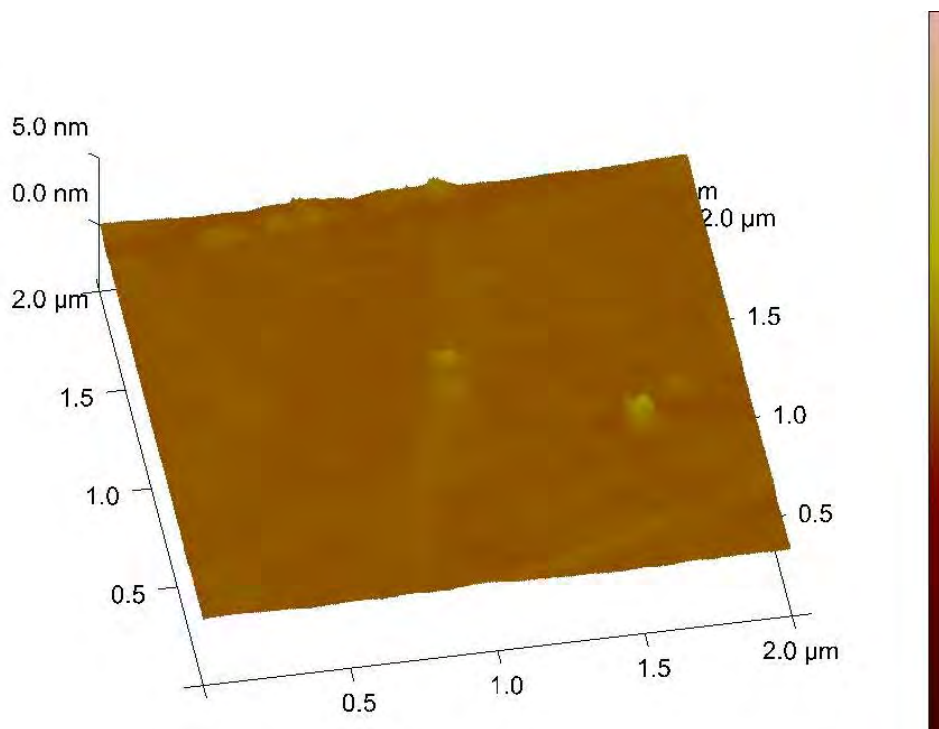


Figura 3.9 – Imagem de AFM da superfície padrão do silício

Uma característica do silício usado neste trabalho é a baixa rugosidade superficial. A rugosidade máxima da superfície, medido através do AFM é da ordem de 1nm. Esta é uma característica (baixa rugosidade) muito importante a ser considerada no desenvolvimento deste trabalho, que será discutido posteriormente.

### 3.2.1 Ataques Químicos e Funcionalização da Superfície

Antes do processo de crescimento dos filmes de diamante, a superfície do substrato de silício foi tratada quimicamente, com uma solução ácida para remover o óxido superficial e com um polímero para modificar a energia superficial do substrato, e melhorar a interação das nanopartículas de diamante com o substrato durante a sementeira. No ataque ácido foi usada uma mistura de fluoreto de amônia  $\text{NH}_4\text{F}$  (40%) e ácido fluorídrico HF (49%) nas proporções de 6:1 <sup>[109]</sup>. Esta solução é conhecida por BOE (do inglês *Buffered Oxide*

*Etchant*) e é uma das soluções mais eficientes na remoção de óxido de silício. Na funcionalização do substrato, foi usado um polímero de caráter catiônico solúvel em água conhecido por PDDA (do inglês *poly(diallyldimethylammonium chloride)*) [110]. O polímero foi dissolvido em água D.I. (água Deionizada) numa proporção de 10% do volume. Para garantir a funcionalização do substrato pelo polímero catiônico, as amostras foram imersas na solução por um período de 30min. Após esse período, foi feita uma secagem com fluxo de nitrogênio.

### **3.2.2 Semeadura com Nanopartículas de Diamante sobre o Substrato**

Para aumentar a densidade de nucleação as amostras foram imersas por 30min em uma solução com pó de diamante de 4nm disperso em água D.I com um polímero aniônico. O polímero usado na dispersão foi o PSS (do inglês - *Poly sodium styrenesulfonate*). Tanto o polímero PSS quanto o PDDA foram adquiridos comercialmente da Sigma Aldrich Co.

As nanopartículas de diamante foram dispersas com o auxílio de uma ponta de ultra-som de alta energia com potência de 750W (Sonics VCX 750). Depois de misturado o polímero PSS com as partículas de 4nm de diamante em água D.I., a solução foi posta em sistema de agitação no recipiente de teflon contendo cerca de 250g de esferas de zircônia (ZrO<sub>2</sub>) com diâmetro médio de 0,5mm. A Figura 3.10 mostra uma imagem MEV das esferas de zircônia usadas neste trabalho.

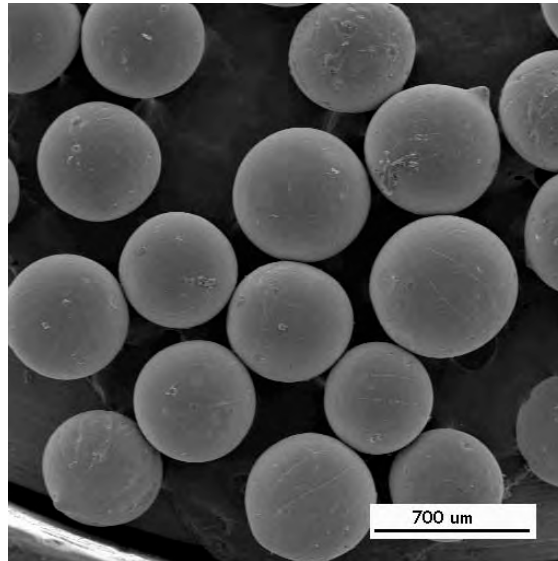


Figura 3.10 – Imagem MEV das esferas de  $ZrO_2$  com diâmetro médio de 0,5mm

Há muito se sabe na literatura <sup>[111]</sup> que nem mesmo os ultrasons mais potentes no mercado (2kW) conseguem decompor os agregados destas nanopartículas de diamante, por isso são adicionadas na mistura da solução essas micro-esferas. As micro-esferas, sob ação do ultrassom, introduz uma alta energia de cisalhamento que é capaz de promover a desaglomeração. A escolha pelo uso das esferas de zircônia é devida a sua elevada dureza (~1200Hv). A Tabela 3.1 mostra os parâmetros usados no processo de desaglomeração das nanopartículas de 4nm de diamante.

Tabela 3.1 – Parâmetros experimentais de desaglomeração de nanopartículas de 4nm de diamante

<b>Material</b>	<b>Parâmetros</b>
Água D.I	200ml
PSS	10g
$ZrO_2$ (0.4 – 06 mm)	250g
Diamante 4nm	5g
Sonificação (tempo)	2h

As proporções de PSS e pó de diamante foram respectivamente da ordem de 2:1.

O processo de desaglomeração de nanopartículas de diamante com ponta de ultra-som de alta energia, auxiliado por micro-esferas, é conhecido na literatura, por BASD (do inglês *Beads-Assisted Sonic Disintegration*). O mecanismo que descreve o processo de desaglomeração baseado no sistema BASD é mostrado na Figura 3.11 <sup>[112]</sup>.

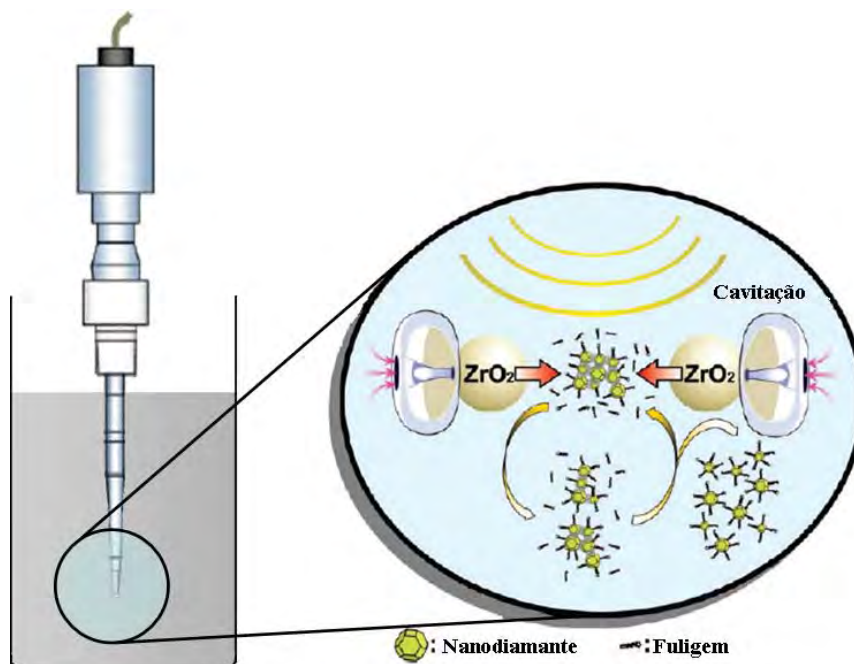


Figura 3.11 – Diagrama esquemático da desaglomeração por ultra-som, com esferas de zircônia <sup>112</sup>

Com a cavitação gerada pela ponta de ultra-som, microjatos e ondas de choques proveniente das implosões das microbolhas aceleram as esferas de zircônia. A quebra dos aglomerados ocorre basicamente devido às forças de impacto e cisalhamento das colisões entre as esferas aceleradas e os aglomerados.

Nesta fase do trabalho foi feita uma adaptação entre os métodos BASD e o ESND.

O método ESND trata-se de uma adaptação de um mecanismo conhecido como ESA (do inglês *Electrostatic Self-Assembly*) <sup>[113]</sup>. A Figura 3.12 <sup>[114]</sup> resume como acontece a interação das nanopartículas de diamante, com o substrato através do método ESA.



Figura 3.12 – Mecanismo de interação das partículas, a partir do processo ESA <sup>114</sup>

Este método baseia-se na construção de multicamadas por atração eletrostática entre as cargas de cada camada depositada. No trabalho de Kim et al., eles desaglomeraram as partículas de 4nm de diamante em uma solução aquosa, contendo um polímero aniônico e em seguida funcionalizaram a superfície do substrato com outro polímero, porém catiônico, o que favoreceu a saturação das nanopartículas de diamante sobre o substrato. Durante o processo de desaglomeração foi adicionado na solução aquosa o polímero aniônico PSS. Este polímero funciona como um defloculante, funcionalizando as nanopartículas de diamante. Como as nanopartículas são revestidas pelo polímero, ocorre uma repulsão de caráter eletrostático entre essas nanopartículas, o que em tese dificulta a reaglomeração <sup>[81]</sup>. Já com a superfície funcionalizada pelo polímero catiônico PDDA, as amostra de silício foram imersas na solução com as nanopartículas de diamante (agora desaglomeradas) por um período médio de 30min. Passado esse tempo, o excesso foi removido com ajuda de água D. I.

O controle da nucleação é importante na obtenção de filmes de diamante CVD com excelentes propriedades, onde cada grão de diamante contribui nas características que estes filmes terão em diversas aplicações. Um aumento na densidade de nucleação tende a melhorar a homogeneidade dos filmes e reduzir a formação de vazios sobre o substrato ou na interface, permitindo uma melhora na adesão entre o filme e o substrato <sup>[115]</sup>.

### 3.3 Crescimento do Filme de Diamante CVD

Para o crescimento dos filmes de diamante, foi usado um reator de HFCVD (Figura 3.13), composto por um conjunto com 10 filamentos de tungstênio com

diâmetros entre 0.85 e 125 $\mu\text{m}$ , equidistantes por 3 mm, mantidos numa temperatura de aproximadamente 2200°C.

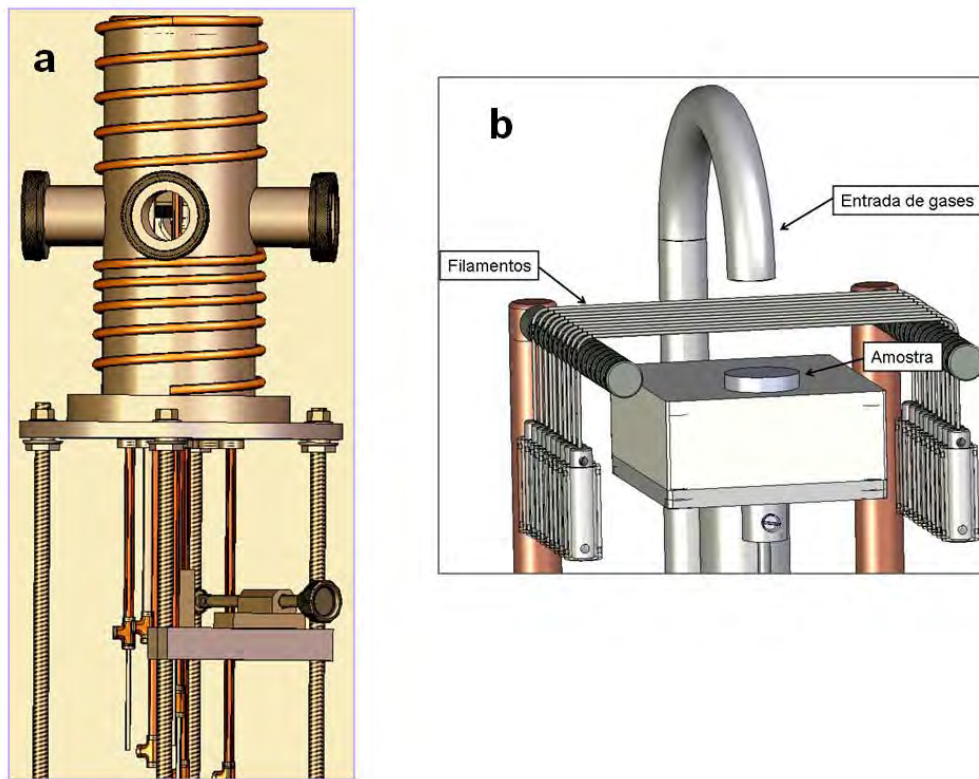


Figura 3.13 – a) Reator de HFCVD usado neste trabalho, com parte interna b)

As concentrações de gases eram variadas conforme os tipos de crescimentos.

A Figura 3.13a) mostra o esquema de um reator HFCVD semelhante ao usado no desenvolvimento deste trabalho. A Figura 3.13b) mostra os detalhes da parte interna do reator. Os gases hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) metano ( $\text{CH}_4$ ) e argônio ( $\text{Ar}$ ) são mantidos em recipientes distintos, e misturados após a passagem por três fluxímetros digitais (Figura 3.14). Após a passagem pelos fluxímetros, os gases são introduzidos na câmara de vácuo do reator, que é refrigerada à água na sua parte externa.

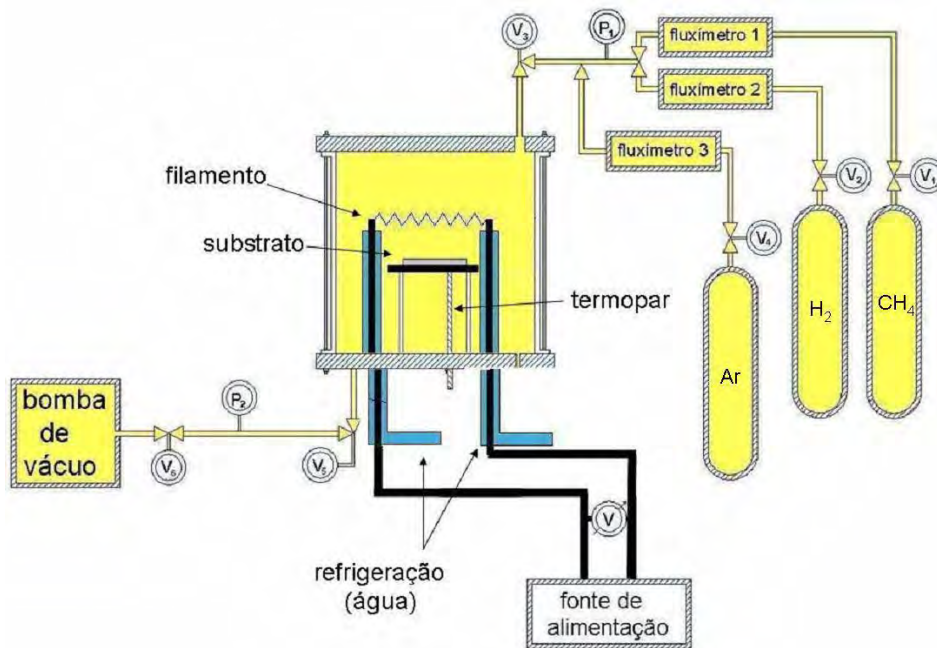


Figura 3.14 – Esquema de um reator de HFCVD

Esta câmara é ligada a uma bomba de vácuo, que mantém a pressão constante no seu interior, propiciando uma das condições de crescimento do diamante. O conjunto de filamentos é alimentado por uma fonte de tensão DC, com tensão e corrente ajustáveis.

A Tabela 3.2 mostra os principais parâmetros de crescimento dos filmes MCD e NCD usando o reator de HFCVD.

Tabela 3.2 – Parâmetros de crescimento dos filmes MCD e NCD

Parâmetros	Diamante MCD	Diamante NCD
Hidrogênio (%)	98	24.5
Metano (%)	2	0.5
Argônio (%)	---	75
Fluxo (sccm)	100	100
Temperatura (°C)	700-900	600-620
Pressão (Torr)	40-50	40-50

A temperatura indicada na tabela refere-se à medida no porta-substrato durante o crescimento. Diferentemente dos filmes MCD, a temperatura para o



crescimento de diamante NCD exige um maior controle. O range de temperatura foi mantido rigorosamente entre 600-620°C, não podendo ultrapassar esse patamar para preservar a qualidade do filme. Para uma leitura mais precisa da temperatura na amostra o porta substrato possui um orifício que permite um medidor de temperatura do tipo termopar encostar-se à amostra (Figura 3.13b). Uma resistência (de tungstênio) interna ao porta-substrato ligada a um variac auxiliar, também, a manter a temperatura controlada.

Um fato interessante é que tanto o filamento quanto a resistência do porta substrato reagem com o gás do processo, absorvendo carbono e formando carbeto de tungstênio. Isso aumenta a resistividade do material, e faz com que ele atinja temperaturas maiores. Por outro lado, a vida útil tanto do filamento quanto da resistência diminui, pois são fragilizados pelo processo, exigindo que seja feita a troca a cada crescimento, na grande maioria das vezes.

### **3.4 Corrosão Anisotrópica do Silício e Uso de Máscaras de Molibdênio**

O silício é um elemento relativamente inerte. Ele não reage com os ácidos, com exceção dos ácidos oxidantes contendo fluoreto de hidrogênio, pelo qual ele pode ser corroído isotropicamente. O hidróxido de potássio (KOH) é a solução alcalina mais usada na corrosão controlada de silício. Existem ainda outras soluções básicas que podem ser utilizadas, sendo estas tanto inorgânicas quanto orgânicas. Assim como o KOH, a hidrazina possibilita, também, a corrosão anisotrópica do silício, porém além de ser de uso restrito é extremamente tóxica.

A corrosão anisotrópica do silício tornou-se uma das mais importantes tecnologias de processamento de semicondutores de silício nos últimos 30 anos. Ela é considerada a ferramenta principal para a fabricação de dispositivos com estruturas micro-mecânicos (MEMS), devido ao seu baixo custo, e implementação relativamente simples. Uma corrosão é dita anisotrópica quando a dissolução dos cristais tem preferências geométricas [116]. No desenvolvimento deste trabalho, apesar do silício ter sido usado como

moldura de sustentação das janelas, parte dele foi corroída de maneira controlada. A obtenção das janelas auto-sustentáveis foi feita a partir da corrosão da região central do substrato base (silício), após a deposição do filme. A corrosão foi feita usando uma solução alcalina de hidróxido de potássio - KOH, numa concentração de 30% dissolvido em água D. I. e aquecida a 120°C [117, 118]. Para essa concentração, a taxa de corrosão no Si (100) pode atingir cerca de 200µm/h, dependendo da temperatura [117].

Para facilitar o manuseio das janelas durante a corrosão, foram desenvolvidos alguns dispositivos de teflon. A Figura 3.15 mostra uma foto dos dispositivos usados durante a execução deste trabalho.



Figura 3.15 - Dispositivos usados durante os processos de corrosão em diferentes formatos

Para modelar as janelas no formato ideal para uso nas linhas de luz síncrotron do LNLS foram usadas máscaras durante o crescimento do filme. As máscaras usadas tinham espessuras de 2mm com formatos e tamanhos diferentes. O uso de máscara neste trabalho é um fato inovador, já que o uso delas elimina a aplicação de laser de alta potência para cortar as janelas no formato desejado. Essa aplicação só foi possível graças às propriedades do diamante CVD. O diamante CVD tem a característica de acompanhar a geometria do substrato

durante a deposição. Dessa forma, caso uma área do substrato seja protegida por uma máscara, por exemplo, não haverá crescimento nesta região. Logo, as máscaras usadas nesse trabalho tinham por finalidade proteger a região central durante a deposição, onde posteriormente seria corroído o silício pelo KOH. A Figura 3.16 mostra os diferentes tipos de máscaras empregados.

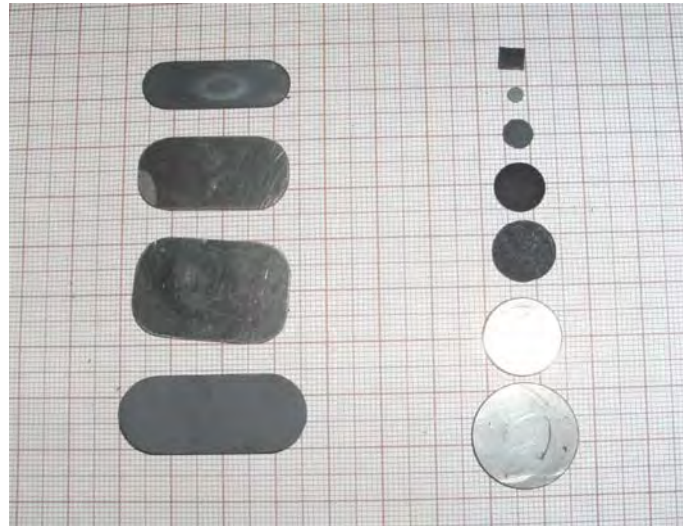


Figura 3.16 - Máscaras de molibdênio em diferentes tamanhos e formatos

Esta fase do trabalho foi dividida basicamente em quatro estágios:

- Primeiro estágio – Deposição do filme de diamante principal que seria a janela propriamente dita.
- Segundo estágio – Colocação da máscara sobre o filme principal (NCD) e deposição de um filme MCD para reforçar a estrutura.
- Terceiro estágio – Deposição do diamante MCD sobre o fundo da amostra (com máscara).
- Quarto estágio – Remoção da máscara e corrosão controlada da região central do silício.

A segunda deposição (terceiro estágio) tem por finalidade proteger parte do silício (moldura da janela) da corrosão com KOH. Como o diamante é resistente a ataques ácidos e alcalinos, somente a região central é removida, ficando somente o diamante sustentado pela moldura de silício-diamante. A Figura 3.17 mostra em resumo os estágios de desenvolvimento das janelas.

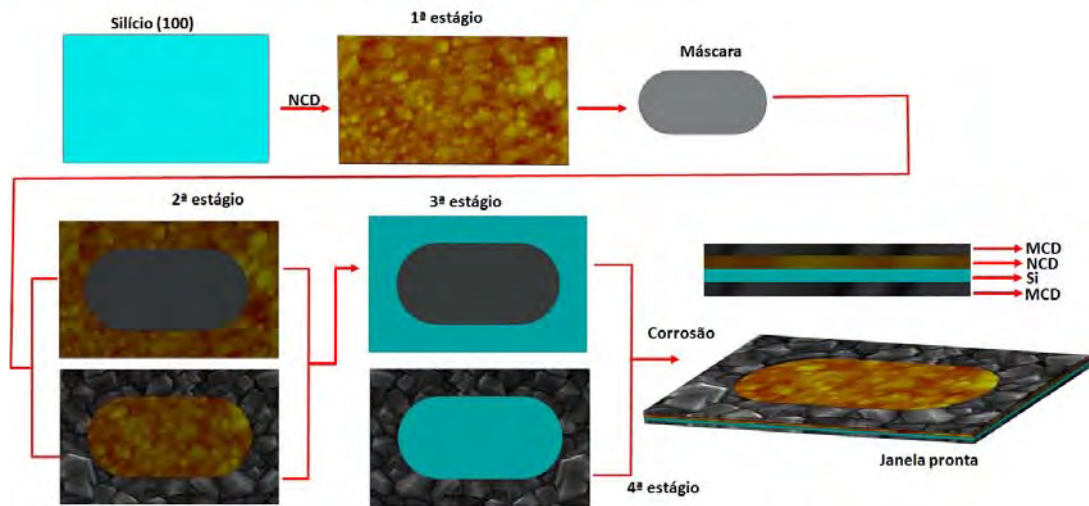


Figura 3.17 – Diagrama esquemático de desenvolvimento das janelas de NCD e MCD

No capítulo seguinte são apresentados os resultados e as discussões desta tese.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Aumento da Densidade de Nucleação

A nucleação de diamante sobre superfície de substratos do tipo "não-diamante" sem pré-tratamento é um processo extremamente lento, para se obter filmes contínuos em um tempo razoável. Assim, como já citado no capítulo 2 desta tese, uma variedade de métodos de pré-tratamentos tem sido desenvolvida ao longo dos anos, com o intuito de aumentar a densidade de nucleação durante as deposições dos filmes. A Figura 4.1 mostra o resultado da análise de uma sementeira com nanopartículas de diamante.

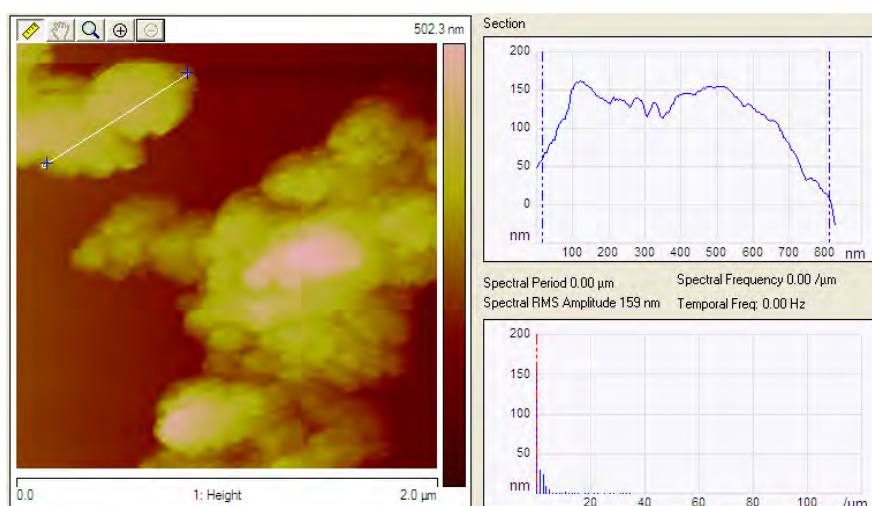


Figura 4.1 - Aglomerados de nanopartículas de 4nm de diamante

Foi feito um teste com uma solução de álcool isopropílico e uma mistura de pó de diamante de 4nm com um dispersante conhecido por PABA (Ácido para-aminobenzóico). A imagem mostra o resultado de 2h de sonificação intensa da mistura. Mesmo após esse período de sonificação, a imagem deixa clara a dificuldade de desaglomeração desses agregados. O gráfico ao lado mostra o tamanho dos aglomerados. A Figura 4.2 mostra um filme de diamante NCD depositado sobre o substrato, após a sementeira. O filme foi depositado sobre um substrato de silício por período de 5h, nas condições de NCD descrito na Tabela 3.2 desta tese.

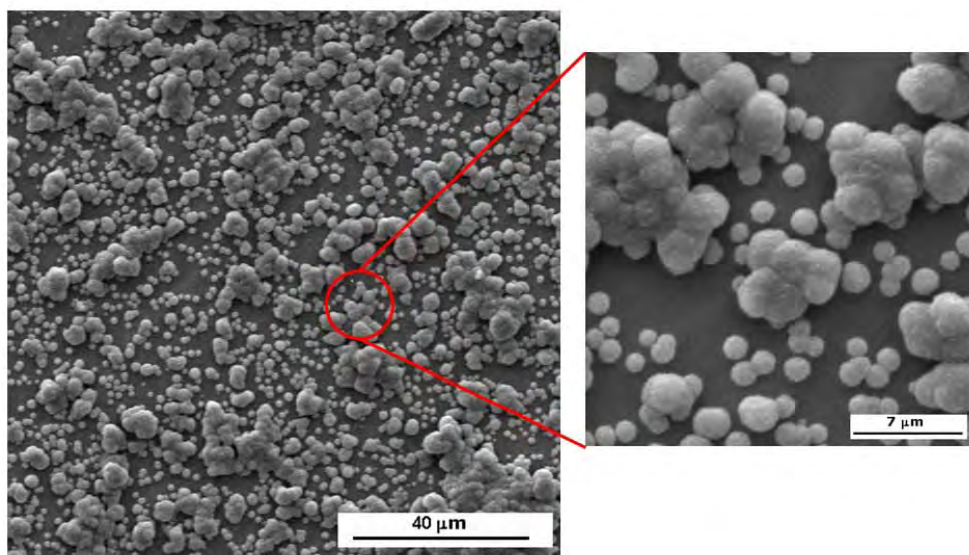


Figura 4.2 - Diamante NCD depositado por um período de 5h a 600°C sobre a amostra com PABA

A imagem mostra um filme totalmente heterogêneo sem apresentar nenhuma continuidade. Estes resultados indicam que o diamante cresceu somente nas regiões onde existiam os aglomerados das nanopartículas. Como não houve uma dispersão homogênea das nanopartículas de diamante o filme cresceu de forma descontínua, sobre os aglomerados de nanopartículas.

#### **4.1.1 Método ESND (Electrostatic Self-Assembly Seeding of Nanocrystalline Diamond) de Semeadura**

No método de semeadura por ESND, o primeiro passo consiste em modificar a energia superficial do substrato (Silício), a partir da funcionalização por um polímero com carga diferente das nanopartículas de diamante a serem semeadas. A Figura 4.3 mostra uma imagem de AFM da superfície do silício após um ataque ácido com solução de HF. Em comparação a imagem do Silício padrão mostrado na Fig. 3.9 a superfície apresenta uma certa rugosidade após o ataque, porém nada significativo.

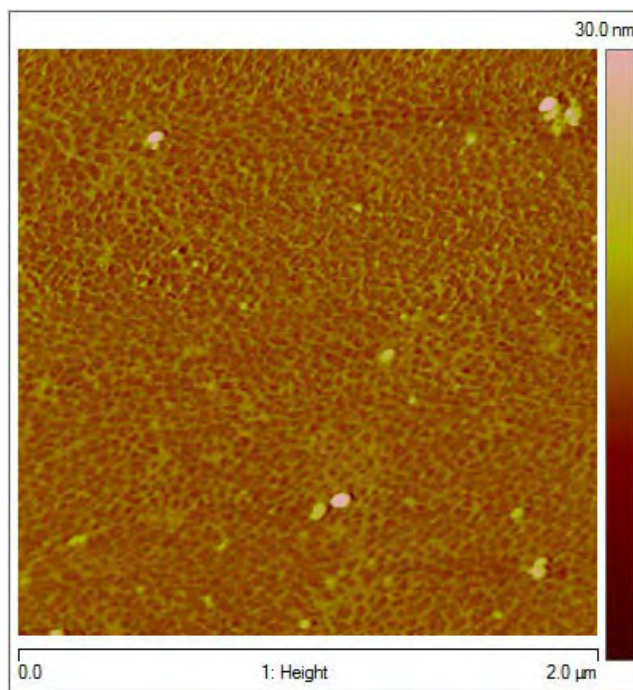


Figura 4.3 - Imagem de AFM da superfície atacada por solução de HF por 2min

Em todas as amostras, esse ataque ácido foi realizado por um período médio de 2min. Após o ataque, as amostras foram limpas em água D.I. e seca em nitrogênio. Os substratos foram funcionalizados em solução de PDDA. O resultado da funcionalização superficial do substrato pelo polímero catiônico pode ser visto na análise feita por medida de ângulo de contato (Figura 4.4).

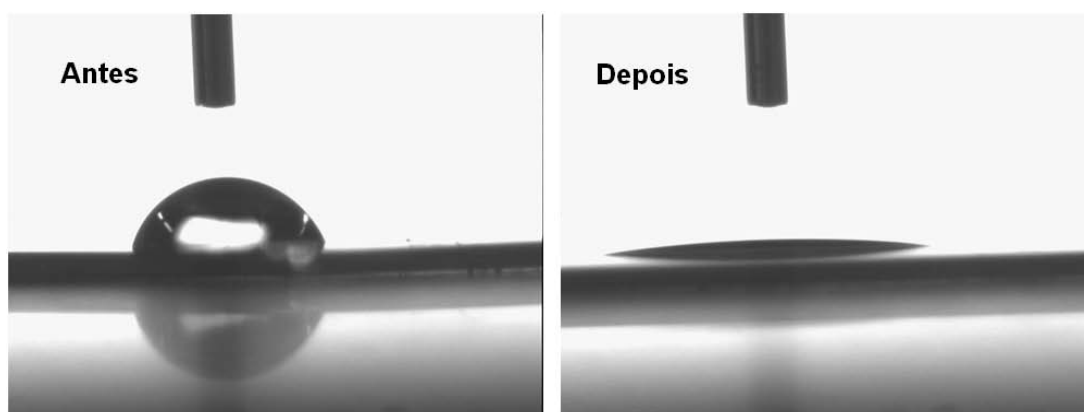


Figura 4.4 - Mudança na energia superficial, após a funcionalização com PDDA

Pela imagem, é possível observar que houve uma mudança significativa na energia superficial do substrato após a funcionalização. Na primeira imagem, sem a funcionalização, o ângulo medido era de aproximadamente 74°. Logo

após a funcionalização a medida do ângulo diminuiu para 8,5°. Este resultado indica que houve um aumento na energia superficial <sup>[119]</sup> do substrato de silício, já que ocorreu uma mudança no estado de hidrofílico para super-hidrofílico. Esse comportamento foi observado mesmo em medidas realizadas 72h após a funcionalização.

Depois de funcionalizados, os substratos foram imersos na solução com as nanopartículas de diamante de 4nm já dispersas. A Figura 4.5 mostra uma imagem de AFM da superfície semeada com as nanopartículas de diamante de 4nm. Nesta imagem os substratos de silício foram imersos na solução com pó de diamante por um período de 30min. Passado este tempo, os substratos foram imersos em água D. I. para remover o excesso de nanopartículas da superfície. A eficiência no processo de sonificação com as micro-esferas de zircônia possibilitou a redução dos aglomerados a tamanhos médios de 20nm.

Com a superfície saturada com as nanopartículas de diamante, os substratos de silício foram submetidos ao processo de deposição por diferentes períodos de crescimento a fim de testar a eficiência do processo.

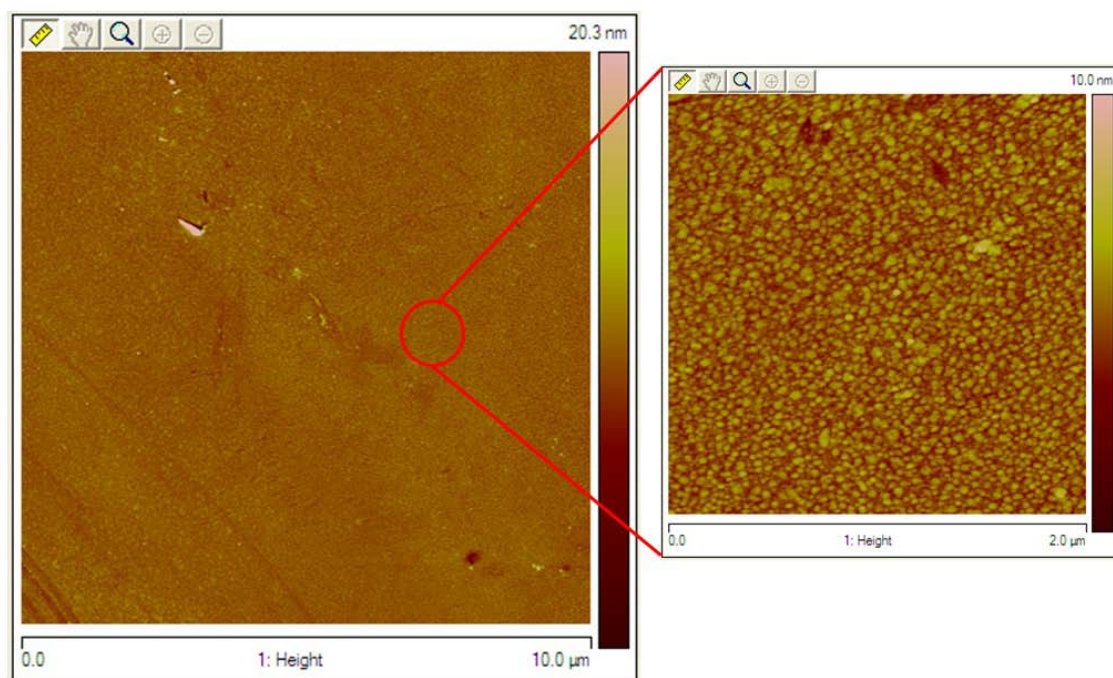


Figura 4.5 - Saturação superficial com nanopartículas de diamante



Com os resultados obtidos, a densidade de nucleação foi mensurada em aproximadamente  $10^{11}$  part./cm<sup>2</sup>. As imagens de microscopia eletrônica de varredura das Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 mostram um filme de diamante MCD depositado em vários tempos diferentes.

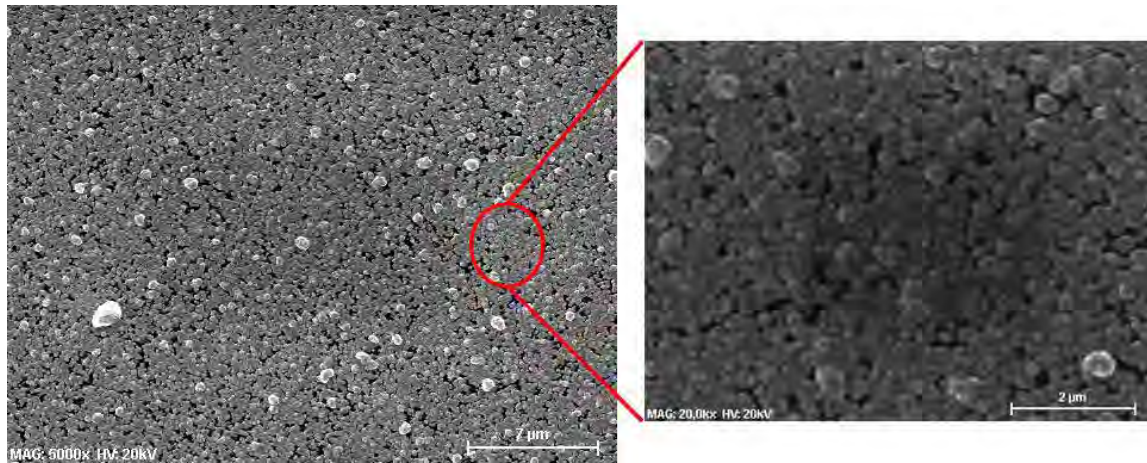


Figura 4.6 – Filme de diamante MCD depositado por 15min

Na Figura 4.6 o filme foi depositado numa atmosfera de 2% de CH<sub>4</sub> e 98% de H<sub>2</sub> de acordo com a Tabela 3.2. Na imagem é possível observar que apesar do curto período (15min) de deposição o filme de diamante está praticamente contínuo. Acima de 30min (Figura 4.7 e 4.8) de deposição os filmes fecharam por completo de forma contínua e sem vazios na superfície.

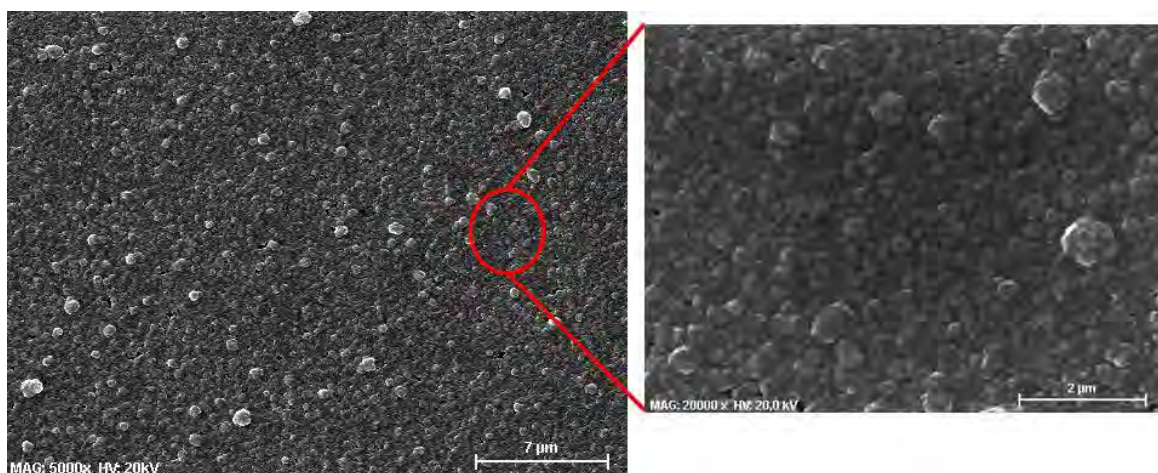


Figura 4.7 – Filme de diamante MCD depositado por 30min

Estes resultados mostram a importância de desaglomeração das nanopartículas de 4nm de diamante no processo de sementeira, como pré-tratamento do substrato para deposição de diamante CVD.

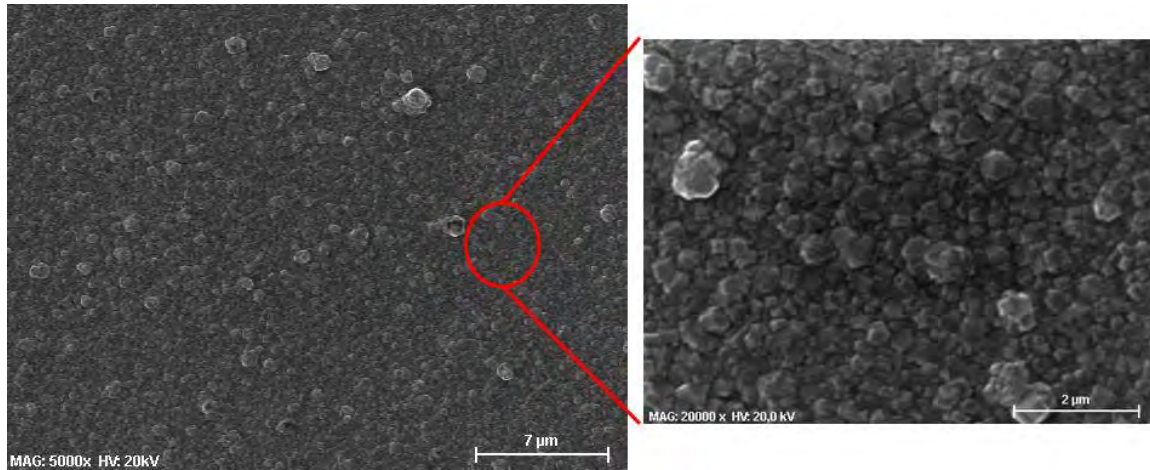


Figura 4.8 – Filme de diamante MCD depositado por 45min

Nestas condições de deposição, a taxa de crescimento para o filme MCD é de aproximadamente 1.5 µm/h. Por outro lado, a taxa de crescimento para o filme de diamante NCD (conforme tabela 3.2) é de aproximadamente 120nm/h. As imagens seguintes (Figura 4.9a e 4.9b) mostram, respectivamente, as espessuras dos filmes MCD e NCD.

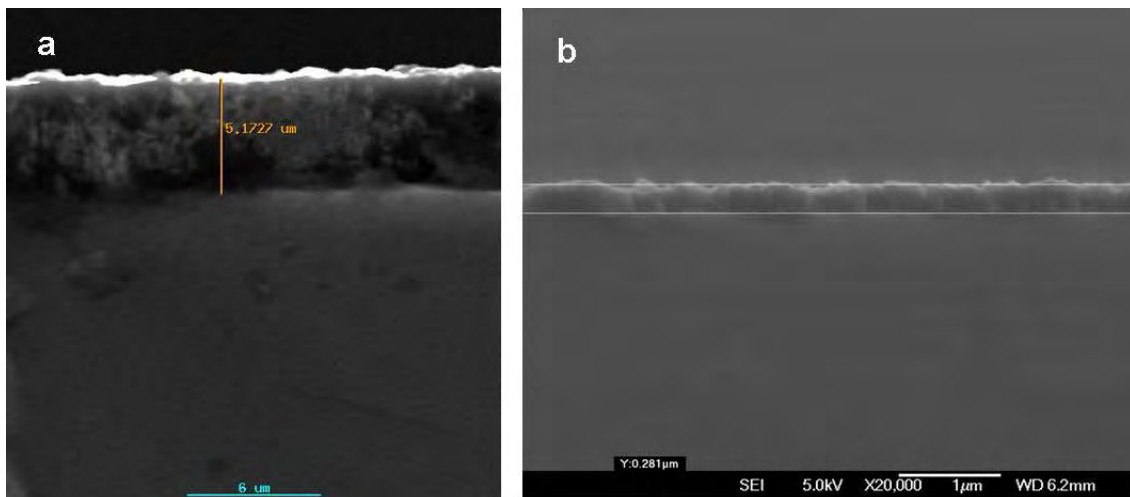


Figura 4.9 – Espessura dos filmes de diamante MCD (a) e NCD (b), respectivamente

A espessura do filme MCD foi de  $5.2\mu\text{m}$  para uma deposição de aproximadamente 03h30min, enquanto a do NCD foi de 280nm para 2h. A imagem da espessura do filme NCD (Figura 4.9b) foi feita com MEV-FEG, pertencente ao LNLS.

#### 4.2 Corrosão Controlada do Silício (100)

A Figura 4.10 mostra uma janela, onde o silício da parte central foi corroído numa solução de KOH de 30%. Na imagem, a estrutura da janela foi comprometida pela corrosão devido a um fenômeno conhecido por *Undercutting*; tendo como consequência a quebra da janela. O processo de *Undercutting* se dá quando a solução química de ataque passa a corroer o silício por baixo do filme protetor, seja ele diamante ou até mesmo um filme polimerizado (fotoresiste).

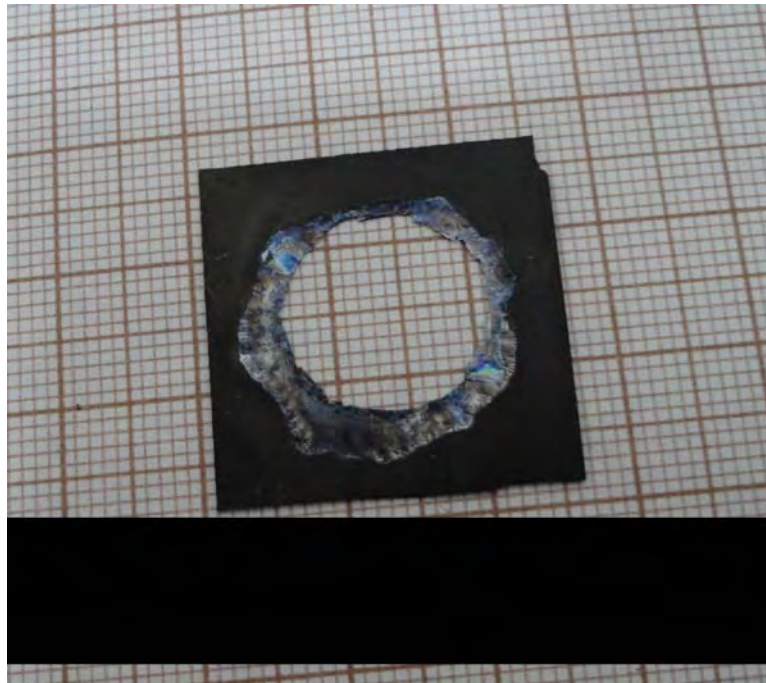


Figura 4.10 – Janela quebrada após corrosão do silício com solução de KOH

Este fenômeno acontece porque, a corrosão de silício (100) por KOH é preferencial, e à medida que ela ocorre novos planos surgem <sup>[120]</sup>; com isso o ataque pode ser mais eficiente nestes novos planos que no plano original. Assim a solução pode corroer toda a região abaixo do filme protetor e fragilizar

a estrutura por completo. Ben <sup>[121]</sup> identificou o plano {331} como sendo o responsável pelo fenômeno de *Undercutting*. Por outro lado, alguns trabalhos sugerem o plano {212} como responsável <sup>[122]</sup>. Diferentes grupos de pesquisas têm relatado diferentes índices nos planos do *Undercutting*, e não há uma concordância geral sobre quais os verdadeiros planos responsáveis. A Figura 4.11 mostra uma imagem MEV com detalhe do fenômeno de *Undercutting* e sua representação esquemática. De maneira geral, este fenômeno é típico de corrosão (de silício) em meios líquidos, sejam eles alcalinos ou não.

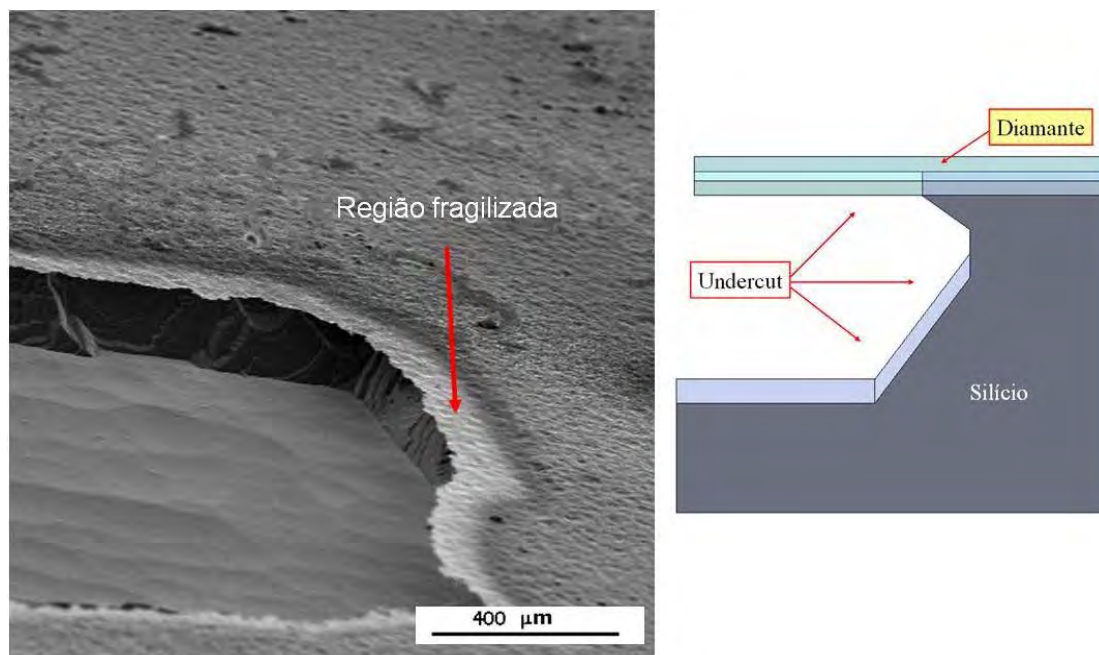


Figura 4.11 – Corrosão do substrato de silício (100) com Undercutting após 40min em KOH

Mesmo com as estruturas fragilizadas, algumas janelas foram obtidas com sucesso, porém os resultados estavam aquém do esperado. Essas primeiras janelas tinham diâmetros de pouco mais de 5mm e espessuras que variavam de 200-500nm para filmes de NCD. O controle total no processo de corrosão do silício partiu da estratégia de corroer o silício em duas etapas.

A primeira corrosão era feita por um período de 40min. Passado esse tempo, a janela era retirada da solução alcalina e lavada em água D.I. As regiões fragilizadas (Figura 4.11) da primeira corrosão eram então removidas com o auxílio de uma ponta metálica, tomando o cuidado para não danificar a

estrutura. Após esse processo era feito uma nova semente de nanopartículas de diamante e posteriormente uma deposição curta (1-2h) de diamante MCD colocando-se a máscara na mesma região. Com isso o filme de MCD protegia novamente a área fragilizada/descoberta; e assim o silício poderia ser corroído até o final sem comprometer a estrutura da janela. Os resultados dessa estratégia são mostrados a partir de agora nas sequências das imagens.

As Figuras 4.12 e 4.13 mostram os estágios finais da corrosão do silício por etapas. Na Figura 4.12 é possível observar que não houve a formação da região fragilizada (Undercutting). O formato dessa janela foi definido por uma máscara retangular.

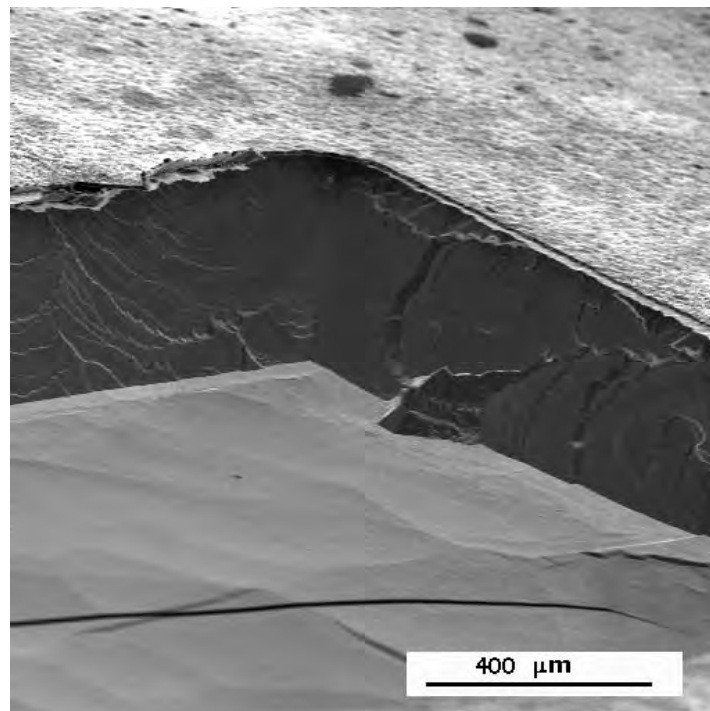


Figura 4.12 – Estágio final da corrosão do substrato de silício (100)

A Figura 4.13 mostra uma janela retangular com cantos arredondados e com uma corrosão perfeitamente anisotrópica sem as regiões de fragilização mostradas na Figura 4.11.

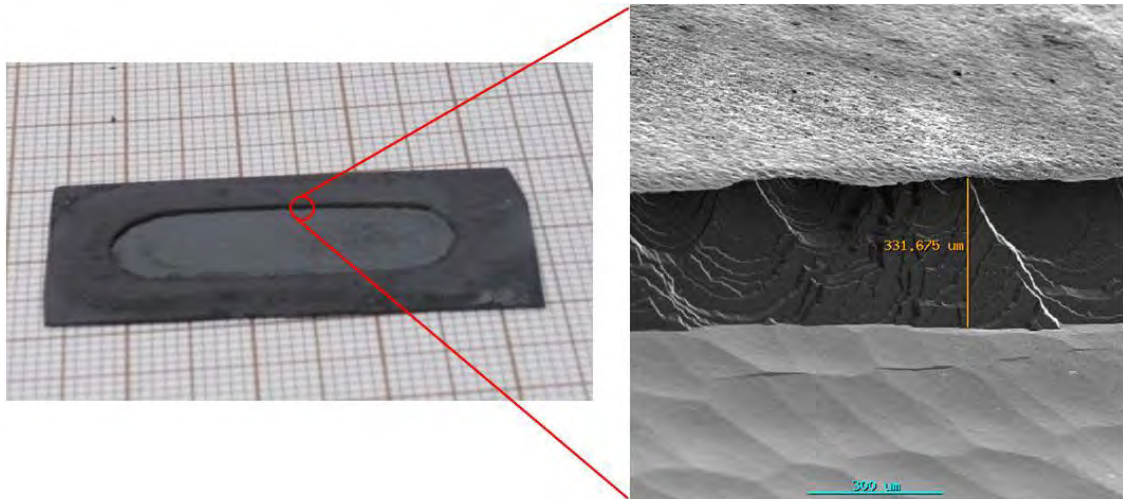


Figura 4.13 – Janela retangular com cantos arredondados - estágio final da corrosão

### 1.1 Janelas de Filmes NCD e MCD

Dominado os processos de desaglomeração das nanopartículas, sementeira, e corrosão do silício, as janelas puderam ser desenvolvidas tanto em NCD quanto em MCD. As imagens seguintes mostram os variados tipos de janelas com espessuras e formatos distintos. A Figura 4.14 mostra uma imagem de uma janela de diamante nanocristalino (NCD) de 15mm de diâmetro, e uma espessura de aproximadamente 500nm.

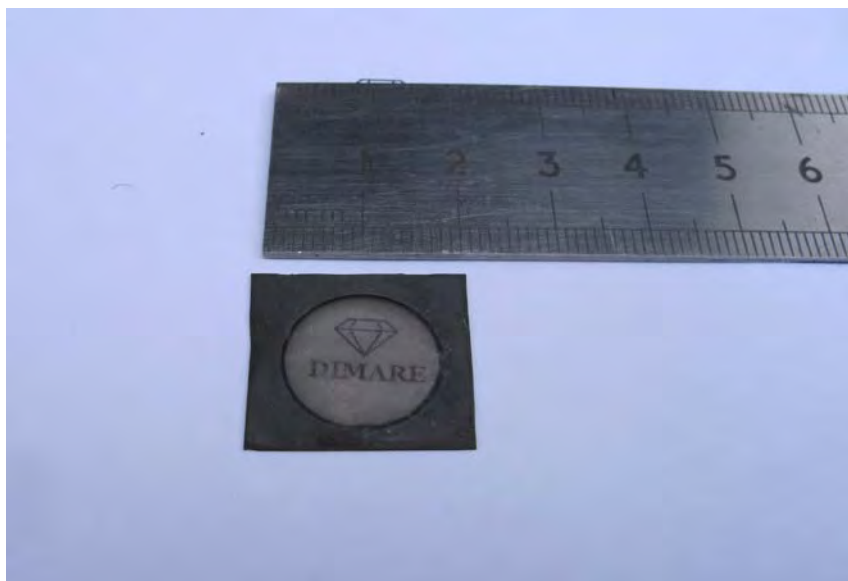


Figura 4.14 – Janela de diamante nanocristalino totalmente transparente

A qualidade e transparência ótica podem ser notadas pela inscrição que pode ser lida facilmente através da janela. Para efeito ilustrativo, a janela foi colocada sobre uma folha com a inscrição DIMARE. A Figura 4.15 mostra o espectro Raman da janela em questão. O espectro Raman mostra o pico característico do diamante em  $1332\text{ cm}^{-1}$ , a banda característica do transpoliacetileno próximo de  $1180\text{ cm}^{-1}$  e uma banda larga próxima de  $1550\text{ cm}^{-1}$  atribuída às ligações do tipo  $\text{sp}^2$  [73, 60]. Este é um espectro típico de diamante nanocristalino.

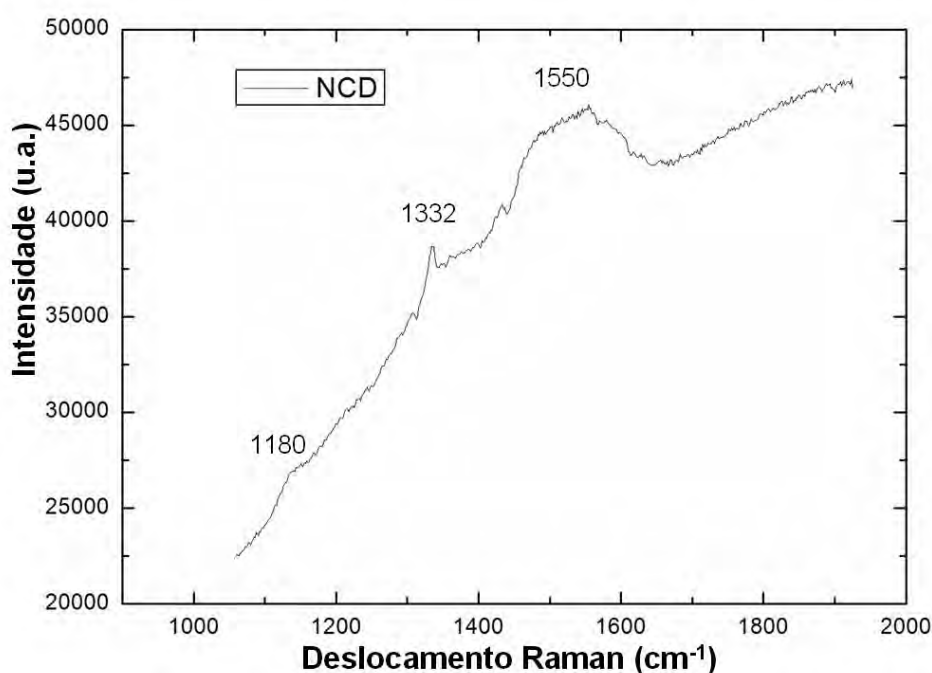


Figura 4.15 – Espectro Raman da Janela de diamante nanocristalino (Figura 4.14)

A Figura 4.16 mostra outra janela de NCD com dimensões de  $15 \times 30\text{ mm}$  e com espessura de aproximadamente  $10\mu\text{m}$ .

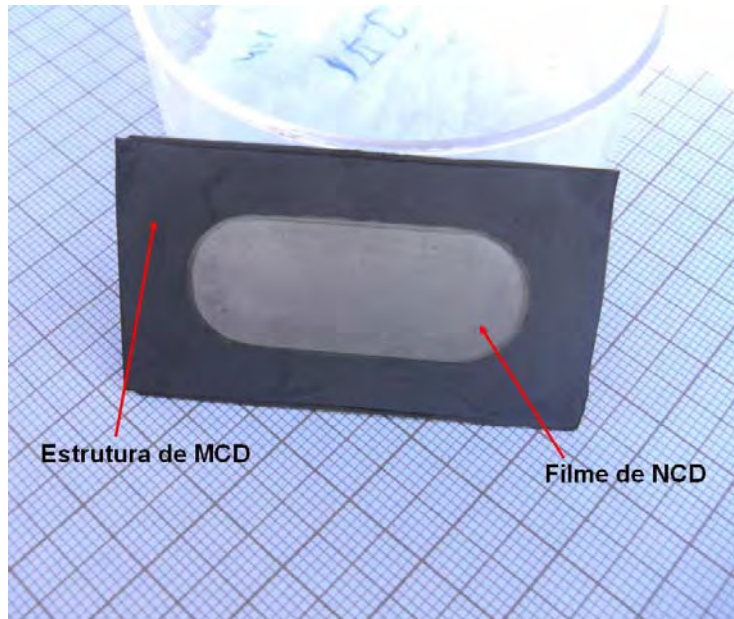


Figura 4.16 – Janela de diamante nanocristalino com tamanho de 15x30mm

Fica evidente pelas imagens das Figuras 4.15 e 4.16 a eficiência do uso das máscaras de molibdênio, como molde no desenvolvimento das janelas. O espectro Raman referente à janela mostrada na Figura 4.16 é mostrado na Figura 4.17, o pico e as bandas são característicos de filmes NCD.

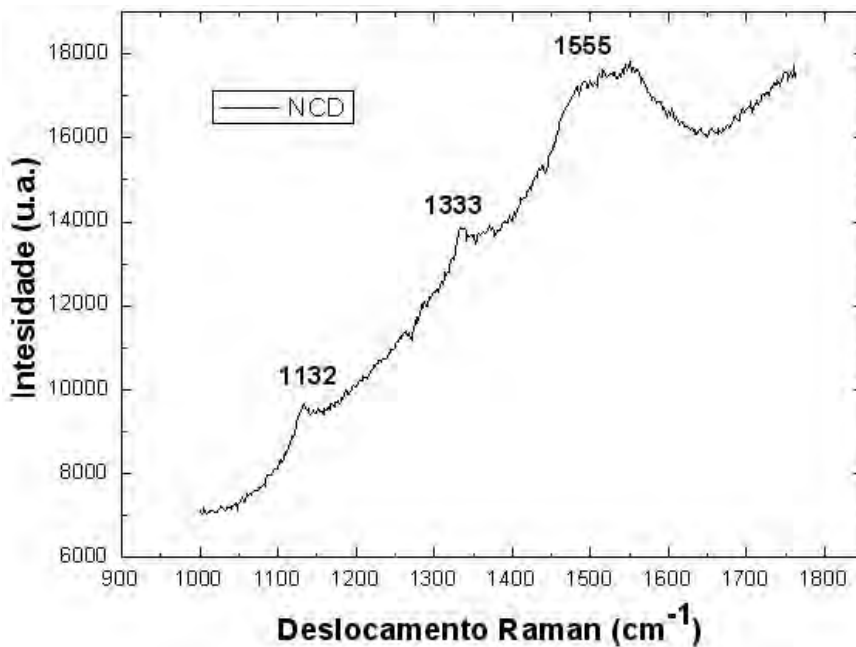


Figura 4.17 – Espectro Raman da Janela de diamante nanocristalino (Figura 4.16)



Seguindo os mesmos procedimentos foram confeccionadas também, janelas de diamante microcristalino (MCD). A Figura 4.18 mostra uma janela de MCD feita com a mesma técnica usada no desenvolvimento das janelas de NCD. O seu espectro Raman é mostrado na Figura 4.19.

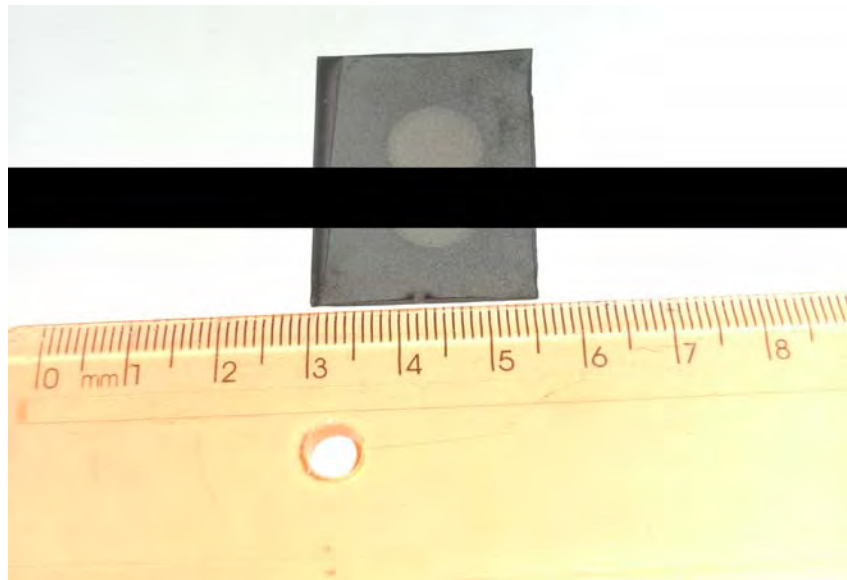


Figura 4.18 – Janela de diamante microcristalino com 10mm de diâmetro

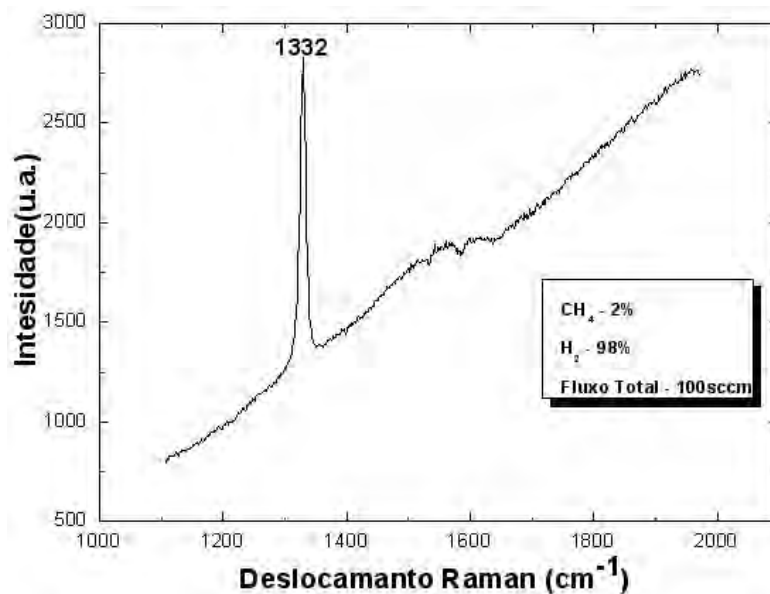


Figura 4.19 – Espectro Raman da janela de MCD (Figura 4.18)

O objetivo do desenvolvimento dessas janelas de diamante microcristalino (MCD) foi de usá-las como filtros atenuadores no feixe branco da linha de luz do LNLS, em substituição aos filtros de grafite. Nas linhas de luz geralmente são usados atenuadores feitos de grafite pirolítico. Esses atenuadores são usados para proteger os componentes óticos da alta intensidade do feixe de luz. Porém, com a alta energia do feixe, a grafite sublima. Como o diamante é transparente à radiação <sup>[123]</sup>, neste trabalho, os filtros atenuadores (janelas MCD) foram desenvolvidos, variando-se as concentrações de metano (CH<sub>4</sub>) na mistura gasosa, a fim de se obter um filme com alta concentração de sp<sup>2</sup> e assim aumentar a atenuação do feixe. A Figura 4.20 mostra uma janela de diamante MCD com alta concentração de metano (6%) na mistura gasosa

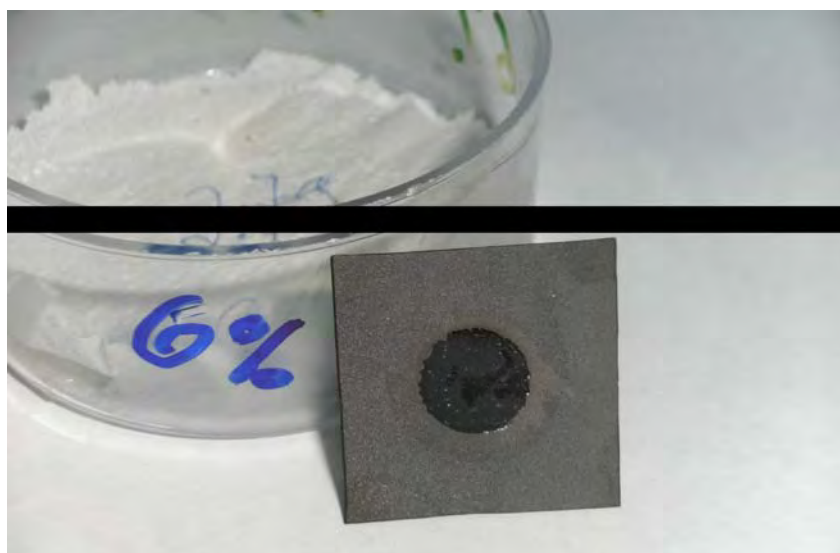


Figura 4.20 – Janela de diamante microcristalino com 6% de CH<sub>4</sub>

A imagem mostra uma janela totalmente opaca com aspecto gráfitico. As concentrações de CH<sub>4</sub> na mistura gasosa foram variadas até o limite de 10%. O espectro Raman (Figura 4.21) mostra claramente uma redução no pico característico do diamante (1332cm<sup>-1</sup>), enquanto a banda de carbono amorfo próxima de 1550cm<sup>-1</sup> se torna mais evidente; sendo consequência direta da concentração de metano na mistura gasosa.

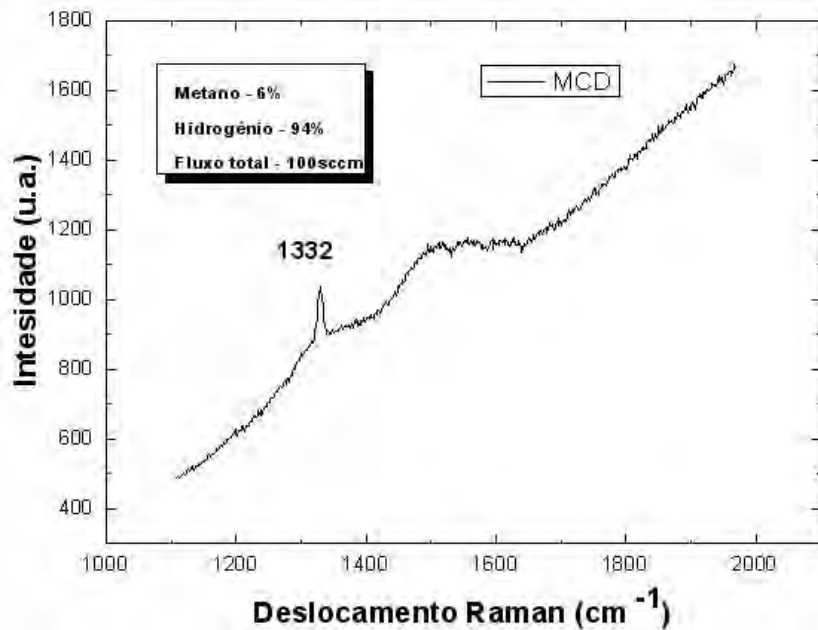


Figura 4.21 – Espectro Raman da janela de MCD com 6% de CH<sub>4</sub> (Figura 4.20)

Os sub-capítulos seguintes mostram os resultados dos principais testes realizados nas janelas.

### 4.3 Medidas de rugosidades e Teste de Pressão

Em linhas de luz síncrotron, a rugosidade das janelas por onde são transmitidos os feixes, influencia diretamente a sua qualidade. Como mencionado anteriormente, um dos maiores problemas causados pela rugosidade é a degradação da coerência espacial do feixe. Uma característica do diamante nanocristalino (NCD) é a sua baixa rugosidade. Neste trabalho as rugosidades das duas superfícies (frente e fundo) das janelas foram medidas, com o auxílio do AFM. A Figura 4.22 mostra uma imagem MEV da superfície do fundo da janela, após a corrosão do silício. Os pontos assinalados em vermelho são sobras do substrato de silício corroído pela solução de KOH. Pela imagem nota-se que apesar de apresentar algumas irregularidades superficiais, o filme é totalmente contínuo. Graças às excelentes propriedades mecânicas do diamante NCD, o filme pode se auto-sustentar, mesmo depois de corroído parte do substrato de silício.



Figura 4.22 – Imagem MEV do fundo da janela de NCD, após corrosão do silício

Como o diamante depositado acompanha a geometria do substrato, após a corrosão, a rugosidade dessa região de janela se aproxima à do silício. A imagem (Figura 4.23) de AFM revela os valores medidos dessa rugosidade.

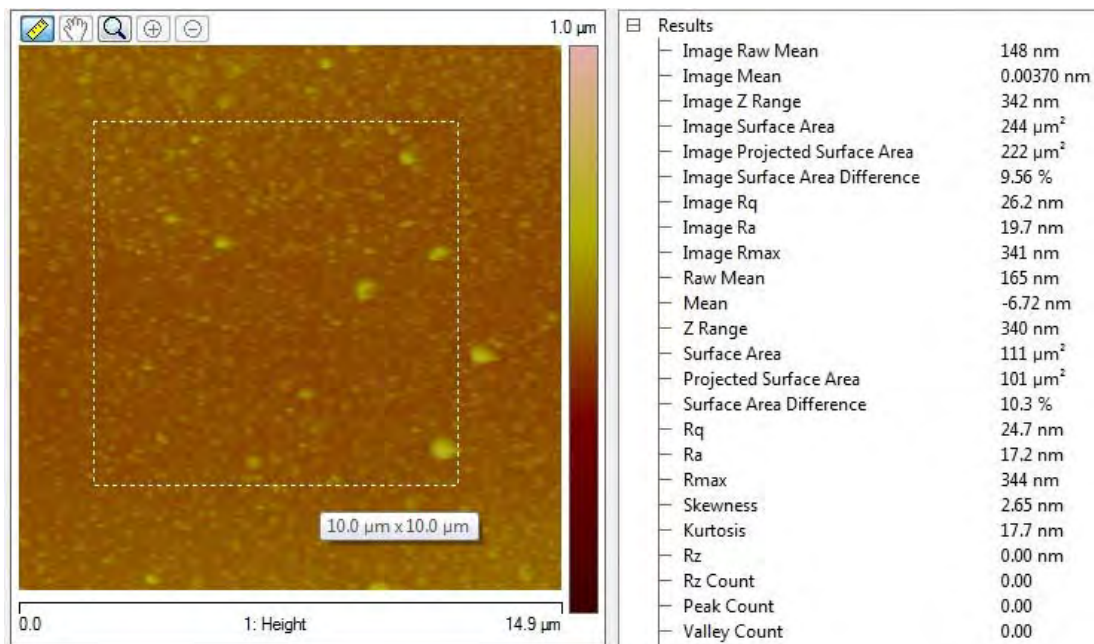


Figura 4.23 – Imagem de AFM da rugosidade superficial do fundo da janela

A rugosidade ( $R_a$ ) numa área de  $10 \times 10 \mu\text{m}$  foi de aproximadamente  $17 \text{ nm}$  na região do fundo da janela. Por outro lado, a rugosidade da janela NCD na região da deposição (frente) apresentou um valor maior, porém muito abaixo da rugosidade das janelas de berílio (Be). Os valores medidos são mostrados na Figura 4.24.

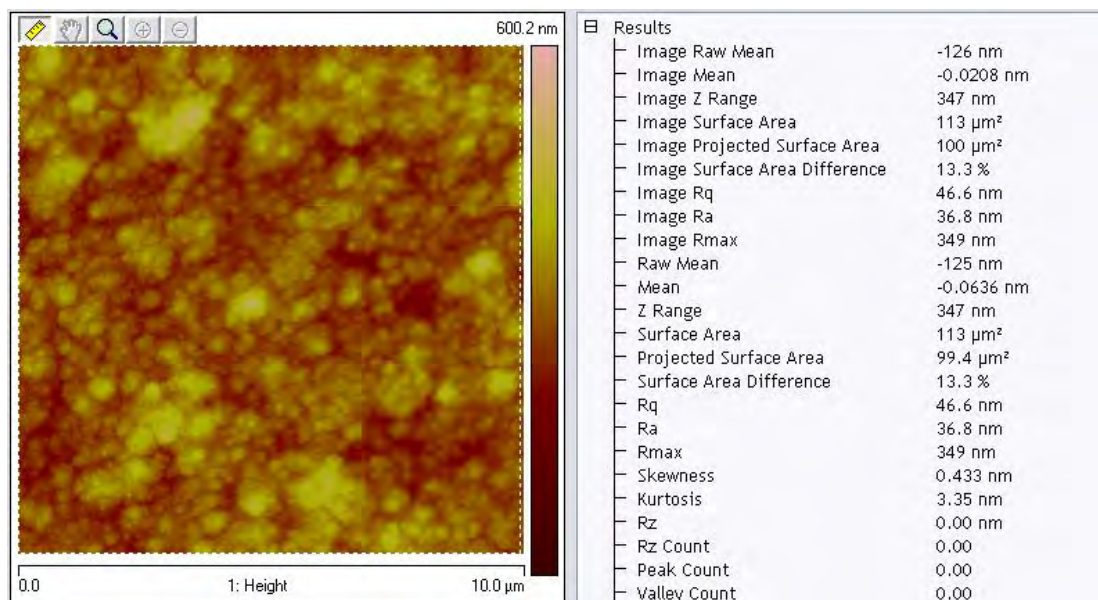


Figura 4.24 – Imagem de AFM da rugosidade superficial da frente da janela

A medida da rugosidade média ( $R_a$ ) da superfície de deposição revelou um valor de aproximadamente  $37 \text{ nm}$ , pouco mais de duas vezes o valor medido no fundo da janela. O valor da rugosidade média das janelas com filmes MCD foi próximo de  $70 \text{ nm}$ , no entanto, esse valor é desconsiderado, já que o foco da aplicação das janelas de MCD são os filtros atenuadores.

### 4.3.1 Teste de Pressão

Para que as janelas de NCD possam ser utilizadas nas linhas de luz síncrotron, é necessário que suas propriedades mecânicas sejam suficientes, para suportar um gradiente de pressão de  $1 \text{ atm}$ ; já que as linhas trabalham em ultra-alto vácuo. Os testes de pressão foram feitos, aproveitando a própria estrutura do reator de crescimento de diamante CVD. Conforme mostrada na Figura 3.13, a câmara de deposição usada neste trabalho possui quatro janelas de quartzo, presas por travas rosqueáveis. Para o teste de pressão, uma das

janelas de quartzo foi substituída pela janela de NCD e com o auxílio de uma bomba mecânica foi feito vácuo na câmara. A Figura 4.25 mostra uma janela de NCD adaptada na câmara.



Figura 4.25 – Reator adaptado com janela NCD para teste de pressão

Foram realizados vários testes, com janelas de diferentes espessuras até se estabelecer a espessura ideal, que suportasse o gradiente de pressão de 1atm. Os testes foram feitos em janelas com espessuras de 2 a 20 $\mu\text{m}$ . Os testes mostraram que, para suportar a diferença de pressão de 1atm, as janelas de NCD precisam somente  $\sim 10\mu\text{m}$  de espessura. Algumas janelas de diamante microcristalino (MCD) também foram submetidas aos mesmos testes de pressão. Porém, para suportar o mesmo gradiente de pressão, a espessura mínima foi de 40 $\mu\text{m}$ . Esse comportamento pode ser justificado pela maior facilidade de propagação dos defeitos nos contornos de grãos do filmes MCD.

#### **4.4 Testes de Transmitância e Espalhamento**

Nos testes de transmitância realizados no LNLS as janelas foram posicionadas entre o feixe de raios-X e o detector. A Figura 4.26 mostra os espectros

relacionados ao teste de transmitância de duas janelas com espessuras diferentes.

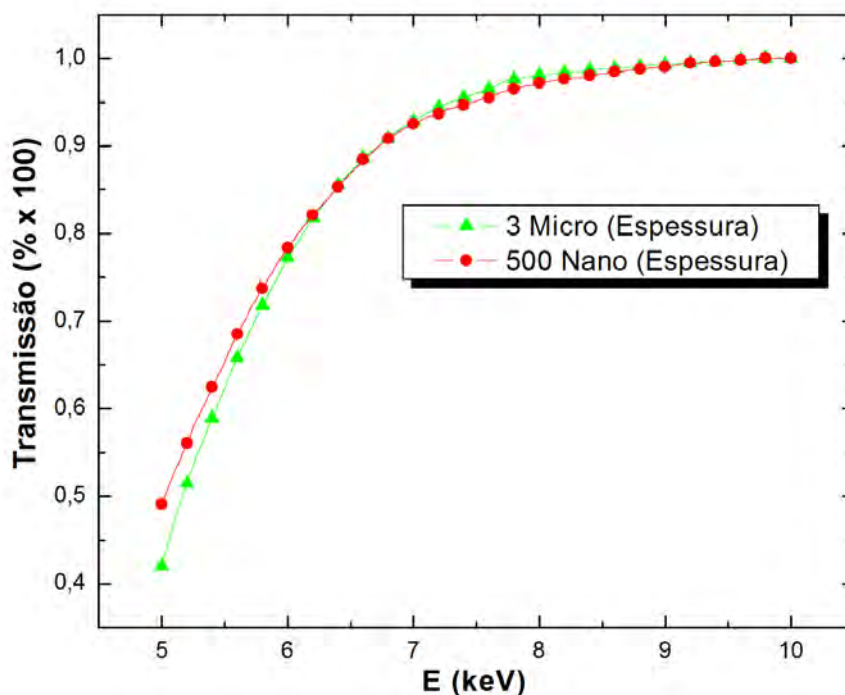


Figura 4.26 – Medidas comparativas de transmitância das janelas de diamante com diferentes espessuras

A primeira medida foi feita somente com o feixe passando direto até o detector. Em seguida as janelas foram colocadas, uma de cada vez na frente do feixe. A linha vermelha (●) representa a transmitância do feixe através de uma janela com 500nm de espessura; enquanto que a linha verde (▲) corresponde à transmitância do feixe pela janela de 3µm de espessura. O gráfico mostra que para energias da ordem de 7keV, a transmitância do feixe é acima de 90%. Para energias mais baixas como, por exemplo, 5keV a atenuação do feixe torna-se significativa (Transmitância >50%). Esta perda na transmitância pode estar associada com a policristalinidade (aumento do espalhamento) do diamante nanocristalino (NCD), assim como a presença de impurezas nos contornos de grãos do filme.

A atenuação do feixe pela janela de diamante, somente se torna significativo para espessuras próximas de 500µm de acordo com os cálculos teóricos. A

Figura 4.27 mostra os dados teóricos da transmissão do feixe para diferentes espessuras de janelas de diamante.

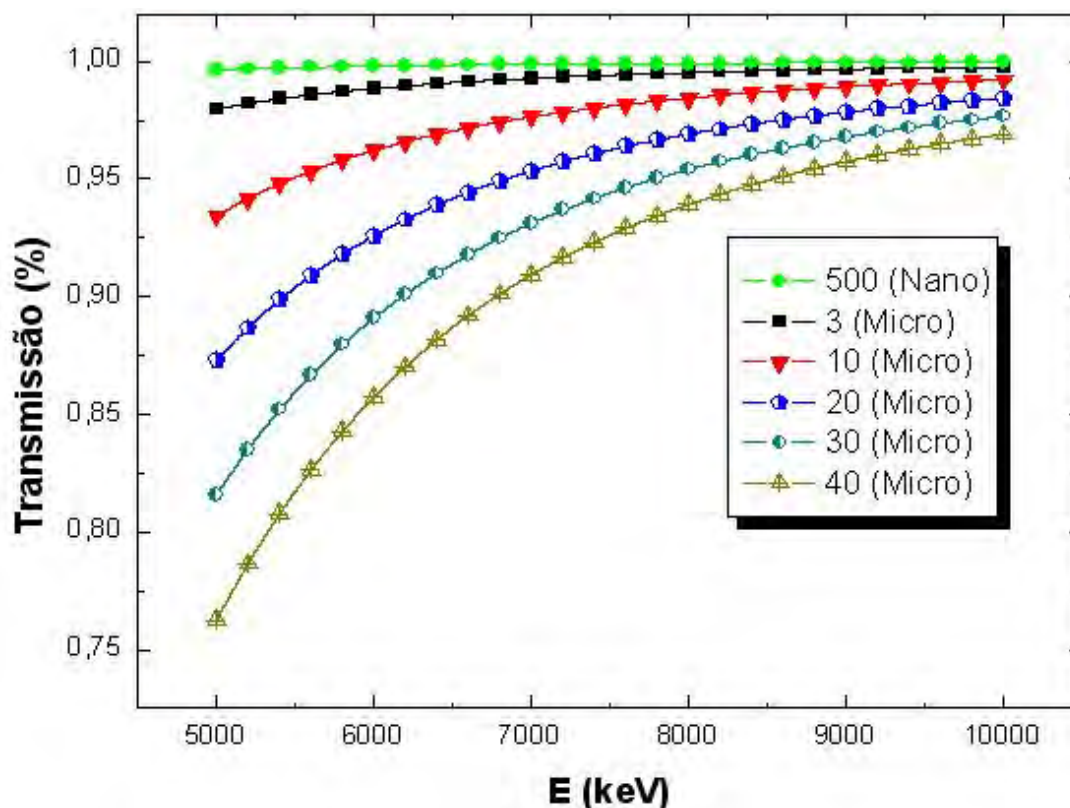


Figura 4.27 – Medidas comparativas de transmissão das janelas de diamante com diferentes espessuras

Apesar dos dados teóricos mostrarem uma transmissão maior na mesma faixa de energia, deve-se levar em conta, que os cálculos teóricos foram feitos baseado no elemento carbono ( $\rho = 3.57\text{g/cm}^3$ ), não considerando, por exemplo, fatores como rugosidade, policristalinidade e impurezas.

Nos testes de espalhamento, o comparativo foi feito com uma folha de MICA. A principal característica do cristal de mica é a sua divisão basal altamente perfeita. Por apresentar essa característica basáltica, praticamente não há espalhamento do feixe de raios-X incidente. Os testes de incidência foram feito em baixo ângulo (Figura 4.28). Apesar de apresentar uma atenuação extremamente baixa do feixe, as janelas de diamante nanocristalino apresentaram um espalhamento cerca de 10000x maior se comparado com a



mica. Esse espalhamento elevado é devido à natureza policristalina do filme de diamante NCD.

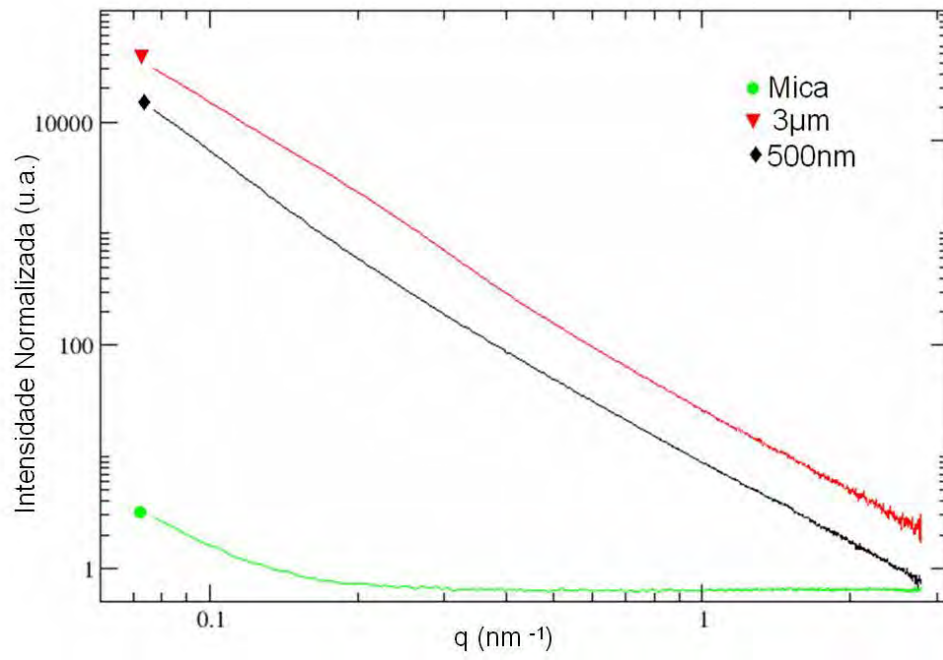


Figura 4.28 – Teste de espalhamento das janelas de NCD comparado com a Mica



## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foram desenvolvidas janelas de diamante nanocristalino e microcristalino para aplicação em linhas de luz síncrotron (a partir da técnica de HFCVD), por um processo distinto dos encontrados na literatura. A parte inicial do trabalho centrou-se no aprimoramento das técnicas de sementeiras de nanopartículas de diamante sobre o substrato de deposição dos filmes, assim como na desaglomeração destas nanopartículas. Como demonstrado no capítulo 4, a adaptação do método BASD de desaglomeração, ao método ESND de sementeira mostrou-se um artifício fundamental para o sucesso no processo de nucleação. A elevada densidade de nucleação ( $10^{11}$  part/cm<sup>2</sup>) foi um dos pontos-chave no desenvolvimento deste trabalho; principalmente na confecção das janelas de diamante nanocristalino (NCD) auto-sustentáveis com espessuras entre 200-500nm. No processo de desaglomeração das nanopartículas de diamante de 4nm em água D. I., com o ultra-som de alta energia, as esferas de zircônia são indispensáveis, assim como o dispersante polimérico PSS. A saturação da superfície do substrato de silício com as nanopartículas de diamante somente foi possível com a funcionalização do substrato pelo polímero catiônico PDDA.

O uso de máscaras para moldar as janelas de diamante é apresentado pela primeira vez neste trabalho, bem como a utilização dos filmes MCD como revestimento protetor no processo de corrosão controlada por KOH de substratos de silício. O mecanismo de corrosão controlada de silício, aqui apresentado, mostrou ser um dos mecanismos mais eficientes já apresentados, pois com toda metodologia desenvolvida, o fenômeno de Undercutting é totalmente eliminado.

Os resultados de transmitância, os testes de pressão e a baixa rugosidade (sem necessidade de polimento) mostraram o potencial de aplicação das janelas de diamante nanocristalino frente às janelas de berílio em linhas de luz síncrotron. Esta aplicabilidade seria excelente para linhas XAFS, e DAXS. Toda metodologia que foi aplicada ao desenvolvimento das janelas de diamante

nanocristalino é estendida também ao desenvolvimento de janelas de diamante microcristalino. Os testes de espalhamento demonstram que as janelas de NCD não são indicadas para linhas de luz em que a existência de espalhamento é crítica, como é o caso da linha de SAXS. Para estes casos a única solução seria o uso de diamante monocristalino de alta qualidade cristalina.

As propriedades mecânicas dos filmes de diamante nanocristalino se mostraram superiores ao do diamante microcristalino, haja visto os testes de pressão realizados nas duas janelas NCD e MCD; logo diante desses resultados pode-se sugerir como continuidade deste trabalho, um estudo mais exploratório das propriedades mecânicas das janelas tanto NCD quanto MCD; estando estas submetidas a esforços físicos. Outro caráter a ser explorado é a utilização destas janelas (NCD ou MCD) como monitores de posicionamento de feixe de raios-X, a partir da dopagem do diamante, por exemplo, com nitrogênio (N) para aumentar o campo de fluorescência. Finalmente, sugerir-se-ia, também, um estudo na condição de deposição dos filmes MCD com alta concentração de carbono, para aplicação como filtros atenuadores, já que não foi possível a finalização deste estudo nesta tese.

## REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HIUMI, L; DANDY, D; S. **Chemical vapor deposition: nucleation and early growth stages**. New Jersey: Noyes Publications, 1995, 23-204p, ISBN (0-8155-1380-1).
- [2] MOISSAN, H. Nouvelles expériences sur la reproduction du diamant. **Comptes Rendus** v. 118, p. 320, 1894.
- [3] DESCH, C. H. The problem of artificial production of diamonds. **Nature** v. 121, p. 799-800, 1928.
- [4] HALLI, H.T. Ultra-high pressure apparatus. **Review of Scientific Instruments**, v.31, p. 125-132, 1960.
- [5] TZENG, Y. Diamond transmissive windows. **Diamond Films and Technology**, v. 1, p. 31-54, 1991.
- [6] DORE, P; NUCARA, A; CANNAVO, D; MARZI, G; CALVANI, P. Infrared properties of chemical-vapor deposition polycrystalline diamond windows. **Applied Optics**, v. 34, p. 5731-5736, 1998.
- [7] FRIEL, I.; GEOGHEGAN, S. L.; TWITCHEN, D. J. Development of high quality single crystal diamond for novel laser applications. In: Colin Lewis; Douglas Burgess; Roberto Zamboni; François Kajzar; Emily M. **Heckman Optical Materials in Defence Systems Technology VII**. Toulouse, France: SPIE, 2010. p. 1-8. (Proceedings of SPIE - 7838).
- [8] Bright lights. Synthetic diamond plays its role in the new Diamond Synchrotron. Disponível em: <http://www.e6cvd.com/cvd/page.jsp?pageid=387> . Acesso em: 11/11/2012
- [9] Centro Nacional de Pesquisas em Energias e Materiais (CNPEM). **Equipamento pode ajudar na produção de remédios**. Disponível em: <http://www.cnpem.org.br/blog/tag/sirius/>. Acesso em 04/08/2012.
- [10] BLUMER, H; ZELENKA, S; ULRICH, J; BETEMPS, R; SHULZ, L; PFEIFFER, U. CVD diamond vacuum window for synchrotron radiation beamlines. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON MECHANICAL ENGINEERING DESIGN OF SYNCHROTRON RADIATION EQUIPMENT AND INSTRUMENTATION (MEDSI, 2006, Egret Himeji, Japan. **Proceedings...** Egret Himeji: Spring.8, p. 24-26, 2006.
- [11] GOTO, S; YABASHI, M; TAMASAKU, K; TAKAHASHI, S; ISHIKAWA, T. Characterisation of beryllium windows using coherent x-rays at 1-km beamline.

In: 8th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, San Francisco, **Proceedings...**p. 400-403, 2003.

[12] MATSUMOTO, S.; SATO, Y; TSUTSUMI, M.; SETAKA, N. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. **Journal of Material Science**, v.17, p.3106-12, 1982.

[13] CAMPOS, R. A; CONTIN, A; TRAVA-AIROLDI, V. J; MORO, J. R; BARQUETE, D. M; CORAT, E. J. CVD diamond films growth on silicon nitride inserts (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) with high nucleation density by functionalization seeding. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 1433-1438, 2012.

[14] SCHWINGER, J. On the classical radiation of accelerated electrons. **Physical Review**, v. 75, p. 1912-1925, 1949.

[15] ELDER, F. R.; GUREWITSHC, A. M.; LANGMUIR, R. V.; POLLOCK, H. C. Radiation from electrons in a synchrotron. **Physical Review**, v. 71, p. 829-830, 1947.

[16] MARR, G. V. **Handbook on synchrotron radiation**. North Holland, Elsevier Science Publishers, 1987, p 244-253, ISBN (978-0444870469)

[17] Soleil Synchrotron. Disponível em: <http://www.synchrotron-soleil.fr/RessourcesPedagogiques#Documents>. Acesso em 18/11/2012.

[18] BILDERBACK, D. H.; ELLEAUME, P.; WECKERT, E. Review of third and next generation synchrotron light sources. **Journal of Physics B**, v. 38, p 773-797, 2005.

[19] A Nova Fonte de Luz Síncrotron Brasileira. Disponível em: <http://sicyt.scyt.rec.utn.edu.ar/scyt/noticien/noticias/noticias11>. Acesso em 04/08/2012.

[20] SUNG, J. C; LIN, J. **Diamond nanotechnology syntheses and applications**. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2010, p. 63, ISBN (13 978-981-4241-41-0)

[21] BUNDY, F. P.; HALL, H. T.; STRONG, H. M.; WENTORF, R., H. Man-made diamonds. **Nature**, v. 176, p. 51-55, 1955.

[22] GARDINIER, C.F. Physical properties of superabrasives. **Ceramic Bull.**, v. 67, p.1006-1009,1988.

[23] ANGUS, J. C.; HYAMAN, C. C. Low-pressure, metastable growth of diamond and diamondlike phases. **Science**, v. 241, n. 4868, p. 913-921, 1988.

- [24] FEDOSEEV, D. V. Summary of Research on Diamond Growth from the Gas Phase in Russia. In: SPEAR, K.E.; DISMUKES, J.P. **Synthetic diamond: emerging CVD science and technology**. New York: John Wiley & Sons, p.41-56, 1994.
- [25] SPERA, H, E.; DISMUHES, J. P. **Synthetic diamond: emerging CVD science and technology**. New York: Jonh Wiley & Sons, 1994, p. 21-39, ISBN (0471-53589-3).
- [26] CORAT, E. J. **Técnicas ópticas não lineares de diagnóstico no estudo de crescimento de diamante**. Tese (Doutorado em Física). ITA-SP, São José dos Campos, 1993.
- [27] MATSUMOTO, S.; SATO, Y; TSUTSUMI, M. and SETAKA, N. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. **Journal of Materials Science**, v.17, p.3106-12, 1982.
- [28] RAVI, K.V.; KOCH, C.A.; HU, H. S.; JOSHI, A. The nucleation and morphology of diamond crystals and films synthesized by the combustion flame technique. **Journal of Materials Research**, v. 5, p. 2356-2366, 1990.
- [29] LIOU, Y.; INPEKTOR, A.; WEIMER, R.; MESSIER, R. Low-temperature diamond deposition by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters** v. 55, p. 631-633, 1989.
- [30] AZEVEDO, A. F. **Estudo de aderência e tensões intrínsecas e extrínsecas entre filmes finos de diamante-cvd de alta pureza e de alta taxa de nucleação e ligas de titânio**. Tese (Doutorado em Engenharia de materiais), Faenquil-SP, Lorena, 2004.
- [31] HARRIS, S. J.; MARTIN, L. R. Methyl versus acetylene as diamond growth species. **Journal Materials Research**, v. 5, p. 2313-2319, 1990.
- [32] GOODWIN, D. G. Simulations of high-rate diamond synthesis: methyl as growth species. **Applied Physics Letters**, v.59, p.277 - 280 1991.
- [33] BUTLER, J. E; WOODIM, T. L. Thin film diamond growth mechanisms. philosophical transactions of the royal society of london series a-mathematical physical and engineering science. **Journal Royal Society**, v 342, n 1664, p. 209-224, 1993.
- [34] TRAVA-AIROLDI, V. J.; BARANAUSKAS, V.; CORAT, E. J. Diamond chemical vapor deposition :emerging technology for tooling applications. **Key Engineering Materials**, v. 138, p. 195-244, 1998.

- [35] VIETZLE, E.; PHILIPPS, V.; FLASKAMP, K.; KOILDL, P. The reaction of atomic hydrogen with a-C:H and diamond films. **Surface and Coatings Technology**, v. 47, p. 156-161, 1991.
- [36] MESSIER, R.;BADZIAN, A. R.; BADZIAN, T.; SPEAR, K. E.; BACHMANN, P.; ROY, P. From diamond like carbon to diamond coatings. **Thin Solid Films**, v. 153, P.1-9, 1987.
- [37] SCHMIDT, I.; BENNDORF, C. Investigations concerning the role of fluorine and chlorine in the low temperature growth of diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 6, p. 964-969, 1997.
- [38] BARROS. R. C. M. **Crescimento de diamante CVD com ativação por cloro**. Tese (mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica), ITA-SP. São José dos Campos, 1997
- [39] CORAT, E. J. ; TRAVA-AIROLDI, V. J.; LEITE, N. F.; NONO, M. C. ; BARANAUSKAS, V. Diamond growth with CF<sub>4</sub> addition in HFCVD. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 941-947, 1997.
- [40] CERAGIOLI, H. J. **Influência de gases nobres no crescimento de diamante e nanoestruturas de carbono pelo método de deposição química a partir da fase vapor (CVD)**. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica), UNICAMP-SP, Campinas, 2001.
- [41] BACHMANN, P. K.; LEERS, D.; LYDTIN, H. Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition. **Diamond & Related Materials**, v.1, p.907-913, 1991.
- [42] MANKELEVICH, Y. A.; MAY, P. W. New insights into the mechanism of CVD diamond growth: single crystal diamond in MW PECVD reactors. **Diamond & Related Materials**, v. 17, p. 1021-1028. 2008.
- [43]ARNAULT, J. C.; DEMUYNCK, L.; SPEISSER, C.; NORMAND, F.; L. Mechanisms of CVD diamond nucleation and growth on mechanically scratched Si(100) surfaces. **The European Physical Journal B**, v. 11, p. 327-343, 1999.
- [44] HARRIS, S. J.; GOODWIN, D. G. Growth on the reconstructed diamond (100) surface. **Journal of Physical Chemistry.**, v.97, p.23-8, 1993.
- [45] ASHFOLD, M. N.R.; MAY, P. W.; REGO, C. A. EVERITT, N. M. Thin film diamond by chemical vapour deposition methods. **Chemical Society Reviews**, v. 23, p.21-30, 1994.



- [46] MATSUMOTO, O. S.; MATSUI, Y. Electron-microscopic observation of diamond particles grown from the vapor-phase. **Journal of Materials Science**, v. 18, p. 1785-1793, 1983.
- [47] LIOU, Y.; INSPEKTOR, A.; WEIMER, R.; MESSIER, R. Low-temperature diamond deposition by microwave plasma-enhanced chemical vapor-deposition. **Applied Physics Letter**, v. 55, p. 631-633, 1989.
- [48] HARRIS, S. J.; WEINER, A. M.; PERRY, T. A. Measurement of stable species present during filament-assisted diamond growth. **Applied Physics Letters**, v. 53, n. 17, p. 1605-1607, 1988.
- [49] MAY, P.W.; MANKELEVICH, YU. A. Microcrystalline, nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation and crystal size. **Journal of Applied Physics**, v.101, p. 1-9, 2007.
- [50] MOUSTAKAS, T. D. The role of the tungsten filament in the growth of polycrystalline diamond films. **Solid State Ionics**, v.32/33, p.861-8, 1989.
- [51] MOUSTAKAS, T. D.; BUCKLEY, R. G. Characterization of filament-assisted chemical vapor deposition diamond films using Raman spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 66, p. 3595-3599, 1989.
- [52] Singh, B.; Arie, Y.; Lavine, A.W; Mesker, R.O. Effects of filament and reactor wall materials in low-pressure chemical vapor deposition synthesis of diamond. **Applied Physics Letters**, v. 52, p.451-452, 1988.
- [53] MOUSTAKAS, T.D. Growth of diamond by CVD methods and effects of process parameters. In: SPEAR, K.E.; DISMUKES, J.P. **Synthetic diamond: emerging CVD science and technology**. John Wiley & Sons, p.145-92, 1994.
- [54] MAY, P.W. CVD Diamond: a new technology for the future? **Endeavour**, v. 19, p. 101-106, 1997.
- [55] STIBBE, T. D.; TENNYSON, J. Near-threshold electron impact dissociation of H<sub>2</sub> within the adiabatic nuclei approximation. **New Journal of Physics**, v. 1, p. 2-9, 1998.
- [56] AUCIELLO, O. Recent progress in understanding ion bombardment-induced synergism in the erosion of carbon due to multispecies impact. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 13, n. 1-3, p. 561-566, 1986.

- [57] GOODWIN, D. G.; GAVILLET, G. G. Numerical modeling of the filament-assisted diamond growth environment. **Journal of Applied Physics**, v. 68, p. 6393, 1990.
- [58] BARBOSA, D. C.; ALMEIDA, F. A.; SILVA, R. F.; FERREIRA, N. G.; TRAVAAIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Influence of substrate temperature on formation of ultrananocrystalline diamond films deposited by HFCVD argon-rich gas mixture. **Diamond Related Materials**, v. 18, p. 1283-1288, 2009.
- [59] MAY, P. W.; MANKELEVICH, Y. A. From ultrananocrystalline diamond to single crystal diamond growth in hot filament and microwave plasma-enhanced CVD reactors: a unified model for growth rates and grain sizes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 12432-12441, 2008.
- [60] WILLIAMS, O. A. Nanocrystalline diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 20, p. 621-640, 2011.
- [61] ZHOU, D.; GRUEN, D. M.; QIN, L. C.; MCCAULEY, T. G.; KRAUSS, A. R. Control of diamond film microstructure by Ar additions to CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> microwave plasmas. **Journal of Applied Physics**, v. 84, p.61-68, 1998.
- [62] ECKERT, M.; NEYTS, E.; BOGAERTS, A. Differences between ultrananocrystalline and nanocrystalline diamond growth: theoretical investigation of C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> species at diamond step edges. **Crystal Growth and Design**, v. 10, p. 4123-4134, 2010.
- [63] WILLIAMS, O. A.; DAENEN, M.; MOSHCHALOV, V. V.; GRUEN, D. M. Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 15, p. 654-658, 2006.
- [64] GAVINIER, D. B. **Estudo do ambiente de crescimento de filmes nanoestruturados de diamante**. 2009. 159 p. (INPE-16580-TDI/1569). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP8W/35RK7H8>>. Acesso em: 18 fev. 2013.
- [65] ZUIKER, C.; KRAUSS, A. R.; GRUEN, D. M.; PAN, X.; FRENSKE, G. Physical and tribological properties of diamond films grown in argon carbon plasmas. **Thin Solid Films**, v. 270, p. 154-159, 1995.
- [66] ERDEMIR, A.; BINDAL, C.; FRENSKE, G. R.; ZUIKER, C.; KRAUSS, A. R.; GRUEN, D. M. Friction and wear properties of smooth diamond films grown in fullerene + argon plasmas. **Diamond and Related Materials**, v. 5 p. 923-931, 1996.

- [67] CUI, J.; FANG, R. Characterization of the diamond growth process using optical emission spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 81, p. 2856, 1997.
- [68] BARBOSA, D. C.; BARRETO, P. R. P.; RIBAS, ; TRAVA AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. **Diamond Nanostructures Growth**. In: NALWA, Hari Singh (Ed.). Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. [s.n.] 2010. v. 13, p. 59-78. ISBN 1588830012
- [69] YU-FENG, Z.; FAN, Z.; QIAO-JUN, G.; ZENG-DONG, L. Synthesis of nano-crystalline diamond film in hot filament chemical vapour deposition by adding Ar. **Chinese Physics Letters**, v. 18, p. 286-288, 2001
- [70] ZHANG, F. Y.; ZHANG, F.; GAO, O. J.; PENG, F. X.; LIN, Z. D. The roles of argon addition in the hot filament chemical vapor deposition system. **Diamond and Related Materials**, v. 10, p. 1523-1527, 2001.
- [71] LIN, T.; YU, G. Y.; WEE, T. S.; SHEN, Z. X. Compositional mapping of the argon–methane–hydrogen system for polycrystalline to nanocrystalline diamond film growth in a hot-filament chemical vapor deposition system. **Applied Physics Letters**, v. 77, p. 2692-2694, 2000.
- [72] JONES, A. N.; AHMED, W.; HASSAN, L U.; REGO, C. A.; SEIN, H.; AMAR, M.; JACKSON, M. J. The impact of inert gases on the structure, properties and growth of nanocrystalline diamond. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 45, p. S2969-S2975, 2003.
- [73] FERRARI, A C.; ROBERTSON, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon. **Physical Review B**, v. 64, n. 7, p. 075414, 2001.
- [74] DAVIS, R. F. **Diamond films and coatings: development, properties and applications**. New Jersey, Noyes Publications, 1993, p. 73 ISBN (978-0815513230)
- [75] KANG, J.; XIAO, C.; XIONG, Y.; WANG, Y. Diamond nucleation and growth under very low-pressure conditions. **Dimanod and Related Materials**, v. 9, p. 1691-1695, 2000.
- [76] YUGO, S.; KANAI, T. Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 58, p.1036-1038, 1991.

- [77] JANISCHOWSKY, K.; EBERT, W.; KHON, E. Bias enhanced nucleation of diamond on silicon (100) in a HFCVD system. **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 336-339, 2003.
- [78] TANG, Y, H.; ZHOU, X, T.; HU, Y. F. A soft X-ray absorption study of nanodiamond films prepared by hot-filament chemical vapor deposition. **Chemical Physics Letters**, v. 372, p. 320-324, 2003.
- [79] DAENEN, M.; WILLIAMS, O. A.; HAEN, J. D.; NELADEK, M. Seeding, growth and characterization of nanocrystalline diamond films on various substrates. **Physica Status Solidi (a)**, v. 203, p.3005-3010, 2006
- [80] KIM, J. H.; LEE, S. K.; KWON, O. M.; HONG, S. I. Thickness controlled and smooth polycrystalline CVD diamond film deposition on SiO<sub>2</sub> with electrostatic self assembly seeding process. **Diamond and Related Materials**, v. 18, p. 1218-1222, 2009
- [81] KIM, J. H.; LEE, S. K.; KWON, O. M.; LIM, D. S. Ultra thin CVD diamond film deposition by electrostatic self-assembly seeding process with nano-diamond particles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, p. 4121-4127, 2009.
- [82] MANSOORI, G. A.; GEORGE, F. T.; ASSOUFID, L.; ZHANG, G. **Molecular building blocks for nanotechnology: from diamond to Nanoscale Materials and Applications**. New York, Springer, 2007, p. 29-32, ISBN(13: 978-0-387-39937-9).
- [83] ANISICKIN, V. F., DERENDYAEV, B. G., KOPTYUG, V. A. A Study of decomposition process in detonation wave by isotopic method. **Fizika Gorenia i Vzryva**, v. 24, p. 121–122, 1988.
- [84] N. ROY GREINER, D. S. PHILLIPS, J. D. JOHNSON, FRED VOLK. Diamonds in detonation soot. **Nature**, v.333, p.440-442, 1988.
- [85] SHENDEROVA, O. A.; GRUEN, D. M. **Ultrananocrystalline diamond synthesis, properties, and applications**. New York, William Andrew Publishing, 2006, p.351-352, ISBN (13: 978-0-8155-1524-1).
- [86] XU, K.; XUE, Q. A New method for deaggregation of nanodiamond from explosive detonation: graphitization–oxidation method. **Physics of the Solid State**, v. 46, p. 649-650, 2004.
- [87] DOLMATOV, V. Y. Detonation nanodiamonds in oils and lubricants. **Journal of Superhard Materials**, v. 32, p. 19-28, 2010.

- [88] CHOU, C.; LEE, S. Tribological behavior of nanodiamond-dispersed lubricants on carbon steels and aluminum alloy. **Wear**, v. 269, p. 757-762, 2010.
- [89] LIANG, Y.; MEINHARDT, T.; JARRE, G.; VRDOLJAK, P. Deagglomeration and surface modification of thermally annealed nanoscale diamond. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.354, p. 23-30, 2011
- [90] KRUEGER, A.; STEGK, J.; LIANG, Y.; LU, L.; JARRE, G. Biotinylated nanodiamond: simple and efficient functionalization of detonation diamond. **Langmuir**, v. 24, p. 4200-4204, 2008.
- [91] KRUGER, A.; KATAOKA, F.; OZAWA, M.; FUJINO, T. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: identification and disintegration. **Carbon**, v. 43, p. 1722-1730, 2005.
- [92] KRUEGER, A.; OZAWA, M.; JARRE, G.; LIANG, Y.; STEGK, J. Deagglomeration and functionalisation of detonation diamond. **Physica Status Solidi (A)**, v. 204, p. 2881-2887, 2007.
- [93] MULLER, F.; PEUKERT, W.; POLKE, R.; STENGER, F. Dispersing nanoparticles in liquids. **International Journal of Mineral Processing**, v. 74, p. 31-41, 2004.
- [94] MAITRA, U.; GOMATHI, A.; RAO, C. N. R. Covalent and noncovalent functionalisation and solubilisation of nanodiamond. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 3, p. 271-278, 2008.
- [95] INKYO, M.; TAHARA, Takashi T.; IWAKI, T. ISKANDAR, F.; HOGAN, C. J. Experimental investigation of nanoparticle dispersion by beads milling with centrifugal bead separation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 304, p. 535–540, 2006.
- [96] Entenda o que é espectroscopia Raman. Disponível em: [http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia\\_Raman\\_4.pdf](http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf). Acessado em 24/11/2012.
- [97] KNIGHT D. S.; WHITE W. B. Characterisation of diamond films by Raman spectroscopy. **Journal of Materials Research**, v.4, p. 385 - 392, 1989.
- [98] AGER, J. W.; DRORY, M. D. Quantitative measurement of residual biaxial stress by Raman spectroscopy in diamond grown on a Ti alloy by chemical vapor deposition. **Physical Review B**, v. 48, p. 2601-2607, 1993.

- [99] BENNETT, L. H.; SWAARTZENDRUBER, L. J. **Materials characterization**, USA: ASM, v.10, 1992, p. 1310, ISBN (0-87170-007-7)
- [100] GOLDSTEIN, J. J. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**, USA: Plenum Press, 1994, p.675, ISBN (0306441756).
- [101] OREFICE R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais - fundamentos & aplicações**. Rio de Janeiro, Guanabara, 2012, p. 256, ISBN (9788570065063).
- [102] Bruker AFM Probes. Disponível em: <http://www.brukerafmprobes.com/Product.aspx?ProductID=3693>. Acessado em 26/11/2012.
- [103] AFM (Atomic Force Microscope): Measurement Principle. Disponível em: [http://www.nanomat.de/english/datenblaetter/tools\\_for\\_measuring\\_in\\_the\\_nano\\_scale.htm](http://www.nanomat.de/english/datenblaetter/tools_for_measuring_in_the_nano_scale.htm). Acessado em 30/11/2012.
- [104] STACY, R. **Contact Angle Measurement Technique for Rough Surfaces**. Thesis (Master of Science in Mechanical Engineering), MTU-MI, Houghton, 2009.
- [105] BEHRENS, P. X-ray absorption spectroscopy in chemistry: I. extended X-ray absorption fine structure. **Trends in Analytical Chemistry**, v.11, p. 218-222, 1992.
- [106] MAZALI, I. O. **EXAFS como técnica de caracterização estrutural de materiais: Fundamentos e teóricos e aplicações**. Disponível em: [http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia\\_lqes\\_monografias\\_italo\\_exafs.pdf](http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_monografias_italo_exafs.pdf). Acessado em 15/01/2013.
- [107] CALVACANTI, L. P. **Espalhamento de raios-X a baixo ângulo: Teoria, medidas e aplicações**. Disponível em: <http://chipre.iqm.unicamp.br/~wloh/offline/qp433/seminarios/leide.pdf>. Acessado em 15/01/2013.
- [108] REE, M. **Small angle X-ray scattering and applications in structural analysis**. Disponível em: <http://cheiron2007.spring8.or.jp/pdf/MRee.pdf>. Acessado em 15/01/2013.
- [109] BEYER, M.; BUDDE, K.; HOLZAPFEL, W. Organic contamination of silicon wafers by buffered oxide etching. **Applied Surface Science**, v. 63, p. 88-92, 1993.

- [110] ZHANG, S.; SHAO, Y.; YIN, G.; LIN, Y. Self-assembly of Pt nanoparticles on highly graphitized carbon nanotubes as an excellent oxygen-reduction catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, p. 372-377, 2011.
- [111] OSAWA, E. Monodisperse single nanodiamond particulates. **Pure and Applied Chemistry**, v. 80, p. 1365-1379, 2008.
- [112] LIANG, Y.; OZAWA, M.; KRUEGER, A. A general procedure to functionalize agglomerating nanoparticles demonstrated on nanodiamond. **ACS Nano**, v. 3, p. 2288-2296, 2009.
- [113] CORRES, J. M.; ARREGUI, F. J.; MATIAS, I. R. Sensitivity optimization of tapered optical fiber humidity sensors by means of tuning the thickness of nanostructured sensitive coatings. **Sensors and Actuators B**, v. 122, p. 442-449, 2007.
- [114] Girard, H.; PERRUCHAS, S.; GESSET, C.; CHAIGNEAU, M.; GACOIN, T. Electrostatic grafting of diamond nanoparticles: A versatile route to nanocrystalline diamond thin films. **ACS. Applied Materials & Interfaces**, v. 1 p. 2738-2746, 2009.
- [115] YARBROUGH W. A.; MESSIER, R. Current issues and problems in the chemical vapor deposition of diamond. **Science**, v.241 p. 688, 1990
- [116] SILVA, F. J. F. S. **Estudos da corrosão anisotrópica do silício frente soluções de KOH e sais metálicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), USP-SP, São Paulo, 2008.
- [117] SEIDEL, H.; CSEPREGI, L.; HEUBERGER, A.; BAUMGARTEL, H. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solution. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, p.3612-3626, 1990.
- [118] POWELL, O.; HARRISON, H. B. Anisotropic etching of {100} and {110} planes in (100) silicon. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 11, p. 217-220, 2001.
- [119] 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.
- [120] PAL, P.; SATO, K.; CHANDRA, S. Fabrication techniques of convex corners in a (1 0 0)-silicon wafer using bulk micromachining: a review. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 17, p. R111-R133, 2007.

[121] BEAN, K. E. Anisotropic etching of silicon. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. ed 25, p. 1185-1193, 1978.

[122] ABU-ZEID, M. M. Corner undercutting in anisotropically etched isolation contours. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 131, p. 2138-2142, 1984.

[123] PACE, E.; PINI, A.; CORTI, G.; BOGANI, F.; SUSSMANN, R. CVD diamond optics for ultraviolet. **Diamond and Related Materials**, v. 10, p. 736-743, 2001.



## APÊNDICE A - PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

### Periódicos

- CAMPOS, R. A.; CONTIN, A.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; BARQUETE, D. M.; CORAT, E. J. CVD of Alternated MCD and NCD Films on Cemented Carbide Inserts. **Journal of ASTM International**, v.8, p.103242, 2011;
- CAMPOS, R. A.; CONTIN, A.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; MORO, J. R.; BARQUETE, D. M.; CORAT, E. J. CVD diamond films growth on silicon nitride inserts (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) with high nucleation density by functionalization seeding. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 1433-1438, 2012;
- 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

### Resumos em Anais e Congressos

- ALMEIDA, F. S., AZEVEDO, A. F., CAMPOS, R. A., FERREIRA, N. G., BALDAN, M. R. Analyze of boron incorporation of the BDND films for Fourier-transform infrared spectroscopy In: IX Encontro sobre Diamante, Carbono Amorfo, Nanotubos e Materiais Relacionados, Pelotas. CVD and DLC Diamond: New frontiers in Science and Applications. , 2011.
- CAMPOS, R. A.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; BRAGNATO, O. R.; MORO, J. R.; CORAT, E. J. Development of nanostructured diamond windows for application in synchrotron beamlines In: Encontro de Física 2011, Foz do Iguaçu. XXXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. São Paulo9: Sociedade Brasileira de Física - SBF, 2011.
- ALVES, K. A, MORO, J. R.; CORAT, E. J., CAMPOS, R. A., TRAVA-AIROLDI, V. J. Diamond film growth on copper substrates coated by chromium interlayer with high nucleation density for a study on photon stimulated desorption In: X Brazilian MRS Meeting, Gramado/RS. Surface Engineering: fabrication, characterization, properties and applications of protective coatings and modified surfaces. , 2011. p.51 - 51
- ALVES, K. A.; CORAT, E. J.; MORO, J. R.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CAMPOS, R. A. Large-Area Nanocrystalline Diamond Film deposition on silicon substrate In: X Brazilian MRS Meeting, Gramado-RS. Surface

Engineering: fabrication, characterization, properties and applications of protective coatings and modified surfaces. , 2011. p.137 - 137

- CAMPOS, R. A.; CORAT, E. J.; MORO, J. R.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Manufacture of freestanding nanodiamond membranes with high nucleation density, ( $10^{11}$ part/cm<sup>2</sup>) for application in optical windows In: 22nd European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides, 2011, Partenkirch. Diamond. , 2011.
- CAMPOS, R. A.; LIOPIIS, D. B. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; BRAGNATO, O. R.; MORO, J. R.; CORAT, E. J. Replacement of beryllium (Be) windows by nanostructured diamond in synchrotron beamlines In: IX Encontro sobre Diamante, Carbono Amorfo, Nanotubos e Materiais Relacionados, 2011, Pelotas. CVD and DLC Diamond: New frontiers in Science and Applications. , 2011.
- CONTIN, A.; CAMPOS, R. A.; BARQUETE, D. M.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Influence of CoW<sub>2</sub>B<sub>2</sub> and CoWB ternary phases on adherence CVD diamond films on WC-TiC-Co substrates In: 9th Brazilian MRS Meeting, Ouro Preto. Revestimentos Protetores: Engenharia de Superfícies. , 2010. v.0. p.51 - 52
- CAMPOS, R. A.; BARQUETE, D. M.; EDWARDS, E. R.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Deposition of CVD diamond films on WC-Co-TiC inserts for machining In: 11th International Conference on Advanced Materials (ICAM), Rio de Janeiro. Protective Coating: Advanced Surface Engineering. , 2009. v.único. p.r556