



Universidade Estadual de Londrina
Centro de Tecnologia e Urbanismo
Departamento de Engenharia Elétrica

CONSTRUÇÃO DE UM REATOR PARA CRESCIMENTO DE
FILMES DE DIAMANTE PELO PROCESSO DE
DEPOSIÇÃO DE VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO POR
FILAMENTO QUENTE

Leandro Antonio Pasa

Londrina
Janeiro de 2006



Universidade Estadual de Londrina
Centro de Tecnologia e Urbanismo
Departamento de Engenharia Elétrica

CONSTRUÇÃO DE UM REATOR PARA CRESCIMENTO DE
FILMES DE DIAMANTE PELO PROCESSO DE
DEPOSIÇÃO DE VAPOR QUÍMICO ASSISTIDO POR
FILAMENTO QUENTE

Leandro Antonio Pasa

Prof. Dr. Marcelo Carvalho Tosin
Orientador

Banca Examinadora

Prof. Dr. Marcelo Carvalho Tosin - Presidente

Prof. Dr. Walter Germanovix - UEL/Londrina

Prof. Dr. Evaldo José Corat - LAS-INPE/São José dos Campos

*Dissertação submetida ao Departamento de Engenharia Elétrica
da Universidade Estadual de Londrina, para preenchimento
dos pré-requisitos parciais para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Elétrica*

Londrina
Janeiro de 2006

**Catálogo na Publicação Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos
da Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

P277c Pasa, Leandro Antonio.

Construção de um reator para crescimento de filmes de diamante pelo processo de deposição de vapor químico assistido por filamento quente / Leandro Antonio Pasa. - Londrina, 2006. xvi, 92f. : il.

Orientador : Marcelo Carvalho Tosin.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Estadual de Londrina, 2006.

Bibliografia : f. 76 - 83.

1. Engenharia elétrica - Teses. 2. Filamento quente - Deposição de vapor químico - Teses. 3. Filmes de diamante - Reator - Teses.
I. Tosin, Marcelo Carvalho. II. Universidade Estadual de Londrina.
III. Título.

CDU 621.3:546.26

Aos meus pais Evaristo e Teresinha.
Aos meus irmãos Vera, Adriana e Evandro.
À minha querida Carine.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Marcelo Carvalho Tosin, pela orientação, dedicação e apoio durante a realização deste trabalho.

À minha família, pelo apoio recebido.

À querida Carine, pelo carinho e paciência.

Aos amigos do mestrado, Nelson B. Canteri, Francisco Granziera Jr., Kleber R. Felizardo, André Sanches e Ana P. Bolognini, pelo companheirismo e ajuda em diversos momentos desta jornada.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise, do Departamento de Biologia da Universidade Estadual de Londrina, por permitir o uso do microscópio para caracterização das amostras.

Ao Dr Evaldo José Corat do Laboratório Associado de Sensores, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS-INPE), pela caracterização das amostras através do espectrômetro Raman.

À Empresa Rota, em especial ao Sr. Rogério, Sr. Carlos Martin e Sr. Carlos Busto, pela contribuição ao projeto e pela imensa boa vontade e presteza com que sempre fomos atendidos. A Rota fomentou este projeto confeccionando as partes do reator CVD.

Aos Professores do Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Londrina, que de certa forma, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

À Fundação Araucária pelo fomento.

Resumo

O objetivo principal deste trabalho é projetar e construir um reator para deposição de filmes de diamante pelo processo de deposição de vapor químico assistido por filamento quente (HFCVD - *Hot Filament Chemical Vapor Deposition*). O reator utiliza como precursor o álcool etílico. Foi desenvolvida uma linha de injeção de álcool etílico com a capacidade de controlar a porcentagem em fluxo de álcool injetado dissolvido em hidrogênio e injetado durante o processo de crescimento. Filmes de diamante foram crescidos sobre substratos de silício e titânio. Foram utilizados 2 tipos de pré tratamento das amostras para o crescimento: semeadura com pó de tungstênio e semeadura por fricção em solução de polimento com pó de diamante. Também foram crescidas amostras sem pré tratamento. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman e analisadas morfológicamente por microscopia de varredura por feixe de elétrons (SEM - *Scanning Electron Microscopy*). Filmes de diamante totalmente fechados foram crescidos demonstrando preliminarmente a viabilidade do projeto e o funcionamento do reator.

Palavras-chave: Diamante, Deposição de Vapor Químico Assistido por Filamento Quente, Filmes Finos.

Abstract

This work main objective is to design and build a hot filament chemical vapor deposition (*HFCVD*) reactor capable to deposit diamond films on various substrates. The reactor utilizes ethyl alcohol as a precursor for diamond growth. It was developed an ethyl alcohol injection line which controls the alcohol flux percentage diluted in hydrogen injected in the reactor during the growth process. Diamond films were grown over silicon and titanium substrates. Two types of pre treatment were used to prepare the samples: tungsten powder seeding and diamond polishing solution scratching. Non pre treatment samples were also utilized. The samples were characterized by Raman spectroscopy and their morphology analyzed by Scanning Electron Microscopy (*SEM*). Totally closed diamond films were deposited as a preliminar demonstration of the project viability and reactor operation.

Keywords: Diamond, Hot Filament Chemical Vapor Deposition, Thin Films.

Sumário

Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xiii
Glossário	xiv
Introdução	xv
1 O Diamante Sintético	1
1.1 Introdução	1
1.2 Principais Características do Diamante	2
1.3 Formas Alotrópicas do Carbono	6
1.3.1 Diamond Like Carbon - DLC	7
1.3.2 Grafite	7
1.3.3 Diamante	8
1.4 Síntese de Diamantes	9
1.4.1 Processo Estável	9
1.4.2 Processo Metaestável	10
1.5 Aplicações Práticas do Diamante	13
2 O Processo HFCVD	18
2.1 O Processo HFCVD	18
2.1.1 O Hidrogênio	20
2.1.2 O Substrato	21

2.1.3	O Filamento	21
2.1.4	A Nucleação	22
2.1.5	As Condições de Crescimento e o Diagrama de Bachmann	23
3	Projeto, Construção e Operação	25
3.1	Projeto do Reator HFCVD	25
3.1.1	Desenho das Peças do Reator	27
3.1.2	Cálculo da Quantidade de Carbono	32
3.1.3	Válvulas	34
3.1.4	Conexões	36
3.1.5	Borbulhador	36
3.1.6	Rotâmetros	37
3.1.7	Termopar	38
3.1.8	Porta-substrato	38
3.1.9	Filamento	39
3.1.10	Sistema de Vácuo	39
3.1.11	Sistema Elétrico	43
3.1.12	Linha de Hidrogênio	43
3.1.13	Refrigeração do Sistema	44
3.1.14	Sistema de Segurança	45
3.2	Construção do Reator HFCVD	45
3.2.1	Alterações no Projeto	46
3.3	Operação do Reator HFCVD	49
3.3.1	Procedimentos para Ligar o Sistema	49
3.3.2	Procedimentos de Operação do Reator	50
3.3.3	Procedimentos para Desligar o Sistema	50
4	Produção e Caracterização dos Filmes	52
4.1	Produção de Filmes de Diamante	52
4.1.1	Preparação do substrato	52
4.1.2	Preparação do filamento	53
4.1.3	Deposição de filmes de diamante	53
4.2	Caracterização de Filmes de Diamante	55
4.2.1	Espectroscopia Raman	55
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	56

4.2.3	Espectroscopia por Energia Dispersiva - EDS	56
5	Resultados	57
5.1	Caracterização dos Filmes de Diamante	57
5.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	57
5.1.2	Espectroscopia por Energia Dispersiva - EDS	61
5.1.3	Espectroscopia Raman	64
5.2	Calibração do reator	67
5.3	Posicionamento das amostras no Diagrama de Bachmann	67
6	Conclusões	70
6.1	Filmes de Diamante	70
6.2	Trabalhos futuros	71
6.2.1	Modificações no Reator	71
6.2.2	Refrigeração do porta-substrato	71
6.2.3	Posicionamento do substrato	71
6.2.4	Abertura do reator	72
6.2.5	Automação do reator	73
6.2.6	Linha do boro	73
6.2.7	Automação das linhas de alimentação dos precursores líquidos	73
6.2.8	Reaproveitamento da água de refrigeração	74
	Referências Bibliográficas	76
A	Desenhos do Reator	84
B	Parâmetros de deposição das amostras	89

Lista de Figuras

1.1	Estrutura da grafite	8
1.2	Estrutura cristalina do diamante	8
1.3	Diagrama de fase e reação do carbono	9
1.4	Diagrama da reação química da deposição de filmes de diamante	11
2.1	Diagrama do Reator	19
2.2	Filamento <i>in natura</i>	22
2.3	Filamento após 20 horas de uso	22
2.4	Diagrama de Bachmann	24
3.1	Diagrama geral	26
3.2	Dimensões da câmara do reator	27
3.3	Dimensões da base inferior do reator	28
3.4	Perspectiva isométrica da base do reator	29
3.5	Dimensões do anel de fechamento	29
3.6	Perspectiva isométrica do anel de fechamento	30
3.7	Dimensões da tampa superior do reator	31
3.8	Perspectiva da tampa superior	31
3.9	Esquema do fluxo de gases no borbulhador	32
3.10	Indicação das pressões utilizadas na especificação	34
3.11	Válvula de agulha	35
3.12	Conexão do tipo <i>polyflow</i>	36
3.13	Dimensões do borbulhador	37
3.14	Fotografia do borbulhador	37
3.15	Dimensões do porta-substrato	39
3.16	Dimensões do esticador de filamento	40
3.17	Perspectiva do esticador com o filamento	40

3.18	Esquema da conexão direta	41
3.19	Esquema da conexão direta com mola	41
3.20	Esquema da conexão com esticador	41
3.21	Bomba de vácuo	42
3.22	Tela do <i>LabView</i>	42
3.23	Conexão do medidor Pirani à tampa superior	43
3.24	Fonte de energia	44
3.25	Vistas ortogonais da estrutura para a montagem do reator	46
3.26	Perspectiva da estrutura para a montagem do reator	46
3.27	Dimensões do painel frontal	47
3.28	Disposição dos equipamentos no painel frontal	47
3.29	Painel frontal com instrumentos	48
4.1	Filamento de 0,38 mm de diâmetro, com mola esticadora	53
4.2	Reator em funcionamento	54
5.1	Amostra 6 - x150	58
5.2	Amostra 6 - x400	58
5.3	Amostra 6 - x3000	58
5.4	Amostra 7 - x3000	58
5.5	Amostra 7 - x200	58
5.6	Amostra 8 - x1600	58
5.7	Amostra 9 - x1600	59
5.8	Amostra 10 - x1600	59
5.9	Amostra 16 - x200	59
5.10	Amostra 16 - x400	59
5.11	Amostra 16 - x800	59
5.12	Amostra 16 - x1500	59
5.13	Amostra 16 - x3000	60
5.14	Amostra 16 - x6000	60
5.15	Amostra 19 - x1500	60
5.16	Amostra 20 - x3000	60
5.17	Amostra 21 - x6000	60
5.18	Amostra 21 - x3000	60
5.19	Superfície do substrato de titânio	62
5.20	Espectro do substrato de titânio	62

5.21	Espectro do substrato de titânio da amostra 20	62
5.22	Espectro do substrato de titânio da amostra 20	62
5.23	Espectro do filme da amostra 20	63
5.24	Espectro do filme da amostra 20	63
5.25	Espectro do substrato de titânio da amostra 21	63
5.26	Espectro do substrato de titânio da amostra 21	63
5.27	Espectro do filme da amostra 21	64
5.28	Espectro do filme da amostra 21	64
5.29	Espectro Raman da amostra nº6	65
5.30	Espectro Raman da amostra nº15	65
5.31	Espectro Raman da amostra nº16	66
5.32	Espectro Raman da amostra nº17	66
5.33	Espectro Raman da amostra nº18	66
5.34	Espectro Raman da amostra nº19	66
5.35	Espectro Raman da amostra nº20	66
5.36	Espectro Raman da amostra nº21	66
5.37	Amostras no Diagrama de Bachmann	68
6.1	Parafuso de posicionamento do termopar	72
6.2	Sistema de ajuste do termopar	72
6.3	Esquema para reaproveitamento da água de refrigeração	75
A.1	Vista explodida do reator	85
A.2	Eletrodos com esticador e filamento	86
A.3	Detalhe da entrada e saída de água de refrigeração do eletrodo de corrente	87
A.4	Detalhe da conexão do esticador de filamento	87
A.5	Detalhe da conexão do cabo de energia elétrica	88

Lista de Tabelas

1.1	Propriedades do diamante	2
3.1	Exemplo de valores para dimensionamento das válvulas de agulha	36
3.2	Tabela de conversão de fluxo	38
3.3	Disposição das válvulas e instrumentos no painel	48
5.1	Parâmetros de funcionamento do reator para produção de filmes de diamante	67
5.2	Posicionamento das amostras no Diagrama de Bachmann	68
B.1	Parâmetros de deposição das amostras números 1 a 7.	90
B.2	Parâmetros de deposição das amostras números 8 a 14.	91
B.3	Parâmetros de deposição das amostras números 15 a 21.	92

Glossário

$\langle 100 \rangle$	direção de crescimento dos cristais $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$.
<i>CVD</i>	Chemical Vapor Deposition - Deposição de vapor químico.
<i>DLC</i>	Diamond Like Carbon - Forma amorfa de ligação dos átomos de carbono, constituída de ligações do tipo sp^2 e sp^3 .
<i>HFCVD</i>	Hot Filament Chemical Vapor Deposition - Deposição de vapor químico assistido por filamento quente.
<i>HPHT</i>	High Pressure High Temperature - Alta pressão e alta temperatura.
<i>NCD</i>	Nanocrystalline Diamond.
<i>PCD</i>	Poly Crystalline Diamond.
sp^2	hibridização planar.
sp^3	hibridização tetraédrica.

Introdução

O interesse em sintetizar diamante vem das propriedades físicas e químicas deste material, possibilitando aplicações tecnológicas únicas.

Existem, basicamente, dois métodos para síntese de diamantes. O primeiro consiste em submeter a grafite a alta pressão e alta temperatura, atingindo a região onde o diamante é a fase estável. Este método é conhecido como HPHT - (*High Pressure and High Temperature*) e foi primeiro divulgado pela General Electric, no ano de 1955.

O segundo método consiste na síntese de diamante em baixas pressões, na região metaestável. Dentro dos processos a baixa pressão, estão os denominados CVD (*Chemical Vapor Deposition* - Deposição de Vapor Químico), fundamentam-se na utilização de hidrocarboneto como fonte precursora de carbono. O hidrocarboneto é dissociado em hidrogênio atômico e carbono ativo, sendo este último depositado sobre um substrato, na forma tetraédrica (diamante). Este é um processo lento, pois os átomos são depositados um a um para formar um filme sólido aderido ao substrato.

As primeiras deposições de filmes finos de diamante através de gases a baixa pressão, são relatadas na década de 1950. Porém, como as taxas de crescimento eram muito baixas e também ocorriam a co-deposição de carbono amorfo e grafite, este método chamou atenção mais pela curiosidade do que pela possibilidade de aplicações reais. Nesta época dois grupos desenvolviam seus estudos separadamente: um na antiga União Soviética e outro nos Estados Unidos. Mais tarde, por volta do início da década de 1970 um grupo de pesquisadores japoneses também buscavam o aprimoramento deste método de deposição.

Os métodos CVD tornaram-se interessantes a partir da injeção de gás hidrogênio no reator, pois descobriu-se que este gás tem um papel de fundamental importância nos processos a baixa pressão. O hidrogênio molecular é dissociado em hidrogênio atômico. É o hidrogênio atômico o responsável pela deposição preferencial de diamante no substrato, pois reage com o carbono depositado, retirando mais rapidamente o carbono sob a forma de grafite (ligação sp^2) do que o carbono depositado sob a forma de diamante (ligação sp^3), retirando-o do filme e fazendo com que ele volte à fase gasosa.

Os processos a baixa pressão permitem a deposição de filmes finos de diamante em substratos de diferentes geometrias e espessuras, possibilitando o seu emprego em componentes de uso nas áreas mecânica, eletrônica e ótica.

Neste trabalho será demonstrado o projeto dos elementos constituintes de um reator para deposição de filmes de diamante pelo método HFCVD (*Hot Filament Assisted Chemical Vapor Deposition*). Após a montagem do reator e realização de alguns testes operacionais, iniciou-se a deposição de várias amostras de filmes de diamante, em substratos de silício e titânio, para verificação da eficácia do reator.

Este trabalho está dividido em seis capítulos e dois anexos. No capítulo 1 uma revisão sobre a síntese de diamantes é apresentada, englobando as propriedades físicas associadas ao desenvolvimento de aplicações práticas para os filmes. O capítulo 2 descreve o processo de síntese de diamante pelo método HFCVD, evidenciando o papel do gás hidrogênio, do substrato, do filamento e da nucleação. No capítulo 3 são apresentados os elementos de projeto e construção, bem como os procedimentos para operação do reator HFCVD. No capítulo 4 são descritas a produção e a caracterização de filmes de diamante. São apresentados os procedimentos para produzir os filmes e a explicação dos métodos de caracterização das amostras. O capítulo 5 mostra os resultados obtidos com a caracterização dos filmes pela Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Raman. O capítulo 6 apresenta as conclusões e apontamentos para melhoria do desempenho do reator construído. O primeiro anexo mostra componentes do reator e sua maneira de montagem, facilitando o entendimento da construção do reator. No segundo anexo estão as tabelas com os valores dos parâmetros de crescimento das amostras depositadas.

Capítulo 1

O Diamante Sintético

1.1 Introdução

O diamante é um dos minerais que mais atrai a atenção humana, principalmente por sua beleza e raridade. Durante séculos foi utilizado apenas como um ornamento raro e acessível a poucos. Os primeiros registros do diamante datam de 4000 anos atrás, tendo sido garimpado pela primeira vez na Índia.

Desde a antiguidade algumas de suas propriedades já eram conhecidas, tal como sua dureza e beleza. Registros de sua utilização como ferramenta de corte datam de 79 a.C., onde na China o diamante era utilizado para cortar jade. Com o avanço da consciência humana sobre o meio e seus recursos, as propriedades deste material tornaram-se cada vez mais conhecidas.

Desde o início da ciência contemporânea é sabido que o diamante é composto somente de átomos de carbono [1]. Desde então foram realizadas várias tentativas para sintetizar este material.

Atualmente é possível sintetizar o diamante basicamente de duas formas, uma através de um processo a alta pressão e alta temperatura (HPHT - *High Pressure High Temperature*) onde a grafite, juntamente com um metal de transição, são expostos a pressões da ordem de 10^{10} Pa e temperaturas da ordem de 2000 °C, e outro como processos de deposição química, onde os átomos de carbono são depositados um a um em um substrato através de um conjunto de reações químicas e processos físicos de transporte de massa.

Esta última classe de processos é conhecida como processos metaestáveis de deposição do diamante, pois o processo de síntese se dá a temperaturas de apenas algumas centenas

Tabela 1.1: Propriedades do diamante

Propriedade	Valor
Dureza (GPa)	90
Condutividade térmica (W/m·K)	2000
Coefficiente de expansão térmica ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	3547
Constante dielétrica	5,7
Coefficiente de atrito	0,03
Índice de refração da luz	2,40
Velocidade de propagação do som (m/s)	$1,8 \cdot 10^4$
Band-gap (eV)	5,4
Resistividade elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{13}
Resistente à radiação	-
Biologicamente compatível	-

de graus celsius e a pressões da ordem de 10^5 Pa (1 atmosfera), onde a fase estável de deposição seria a grafite e não o diamante. Nestes processos uma fonte de carbono, usualmente um hidrocarboneto, é transportada em um meio gasoso, composto pela fonte de carbono dissolvida em hidrogênio, e excitada juntamente com o hidrogênio para a formação de radicais de carbono ou carboxilas e hidrogênio atômico. Estes radicais, difundem-se até um substrato onde hidrogênio atômico promove a deposição do carbono na forma tetraédrica, conectando-se a uma rede cristalina de carbono pré-existente com ligações do tipo sp^3 entre seus átomos. Em suma, ocorre o crescimento do diamante. A grande vantagem desta classe de processos de crescimento é que o diamante pode ser depositado como um filme fino sobre diversos tipos de materiais e formatos, aproveitando suas propriedades superlativas em uma nova gama de possíveis aplicações.

A Tabela 1.1 ilustra algumas de suas propriedades e, na seqüência, estas propriedades são discutidas.

1.2 Principais Características do Diamante

O diamante é um dos sólidos de maior dureza conhecida, resistindo à carga de 90 GPa [2]. Isso se deve ao fato de as ligações químicas entre os átomos de carbono serem extremamente fortes e ao mesmo tempo, formarem uma estrutura muito rígida, pois cada

átomo se liga a outros quatro, formando uma rede regular. Esta rede possui uma estrutura tetraédrica que confere a menor distância possível entre os átomos. O carbono é o menor átomo existente com quatro elétrons na última camada. Quando este átomo é organizado na forma tetraédrica, as distâncias interatômicas são as menores possíveis entre todos os átomos que se ligam desta forma encontrados na natureza. Como estas ligações são covalentes, os átomos de carbono da rede do diamante possuem as ligações interatômicas mais fortes que qualquer outro arranjo existente. Isto explica porque o diamante é o material com a maior dureza conhecida. Esta característica explica o motivo pelo qual o diamante é muito utilizado para revestimentos de ferramentas de corte, ferramentas para usinagem de materiais, brocas odontológicas, brocas para perfuração de poços de petróleo, entre outros.

O diamante é um material resistente à radiação, pois a elevada energia da ligação sp^3 entre os átomos de carbono confere ao diamante uma natural resistência para altos níveis de radiação ionizante, bem como para agressões corrosivas [3].

O diamante possui um elevado valor de condutividade térmica à temperatura ambiente: cerca de 2000 W/m·K. Comparando com outros materiais, como por exemplo, o silício, que é o material semicondutor mais empregado em dispositivos eletrônicos, sua condutividade é de 150 W/m·K [4]. As condutividades térmicas de materiais condutores como o cobre e o alumínio estão na ordem de 401 W/m·K e 237 W/m·K, respectivamente. Esta propriedade é importante, por exemplo, em ferramentas de corte e em materiais semicondutores, pois é mais rápida a dissipação do calor gerado tanto na usinagem de peças quanto na operação de componentes eletrônicos. Além disso, o coeficiente de expansão térmica do diamante, que indica o quanto um material expande ou contrai em função de uma variação de temperatura, é $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Para o silício este valor é de $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [5]. Para o alumínio este valor é de $23 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, enquanto que para o cobre é de $17 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Ou seja, o diamante, quando comparado com outros materiais semicondutores e condutores, sofre pequenas alterações em sua forma quando exposto a variações de temperatura.

O ponto de fusão do diamante também é elevado quando comparado com materiais empregados como condutores e semicondutores. Em atmosfera inerte e no ponto triplo do diagrama de fase do carbono a temperatura de fusão para o diamante é em torno de 4000 °C. Em atmosfera inerte e em condições de pressão ambiente o diamante grafitiza a temperaturas em torno de 2000 °C [4]. Para o silício e o germânio, as temperaturas de fusão são de 1420 °C e 937 °C, respectivamente.

Para materiais condutores como o cobre e o alumínio estes valores são 1083 °C e 660 °C, respectivamente. Portanto, o diamante aparece como uma opção vantajosa para aplicações

em ferramentas de corte, brocas, sensores para aplicações em altas temperaturas, pois dissipa melhor o calor gerado, não sofre grandes variações em sua geometria devido à variação de temperatura e resiste a temperaturas bem mais elevadas que outros materiais.

O diamante possui um baixo coeficiente de atrito. Esta propriedade associada a sua alta dureza e inércia química possibilita sua aplicação em ferramentas de corte, ferramentas cirúrgicas, revestimentos anti atrito de alto desempenho, entre outros.

O diamante é um dos poucos materiais não orgânicos que são biologicamente compatíveis, os outros são: óxido de titânio, aço inox e DLC (*Diamond Like Carbon*)¹ [2, 6, 7], ou seja, pode ser utilizado na confecção de próteses sem riscos de rejeição pelo organismo humano.

O alto índice de refração do diamante, em torno de 2,40 [5], faz do filme de diamante uma excelente cobertura anti-reflexão para sistemas óticos e células solares [8, 9]. Além disso, as interfaces entre os grãos coalescidos produzem interferências de múltiplos feixes de luz no interior do filme, o que reduz a reflexão da luz incidente [8]. Somado a esta propriedade, os revestimentos também proporcionariam proteção em ambientes corrosivos e para radiação de partículas de alta energia, devido a sua inércia química e dureza [8, 9].

A velocidade de propagação do som no diamante é alta, em torno de $1,8 \cdot 10^4$ m/s [2]. Uma aplicação prática desta característica é o uso do diamante em alto-falantes [10].

Quanto às propriedades elétricas, devido ao seu *band-gap* da ordem de 5,4 eV, o diamante é um excelente isolante elétrico. Sua resistividade está na ordem de 10^{13} $\Omega \cdot \text{cm}$ [2]. A porcelana, material comumente utilizado na função de isolante elétrico, possui uma resistividade na ordem de 10^{12} $\Omega \cdot \text{cm}$ [11]. Comparativamente, um material condutor tradicionalmente utilizado, o cobre, tem uma resistividade elétrica de $1,69 \cdot 10^{-6}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ [12], enquanto que para o silício este valor é de 10^3 $\Omega \cdot \text{cm}$ [4].

Apesar de ser naturalmente um isolante elétrico [13], o diamante pode ser dopado, tornando-se um semicondutor. O processo de dopagem consiste na substituição intencional de um átomo de carbono da rede cristalina por um outro átomo, modificando os fenômenos de condução eletrônica no material. Em um modelo físico simples, devido à dopagem, são adicionados níveis de energia rasos próximos à banda de condução ou de valência do material, dependendo do dopante utilizado. Estes dopantes possuem energia de ativação da ordem de 0,1 eV ou menores [14]. Usualmente, o processo de dopagem do diamante é realizado durante o processo de deposição química ou crescimento, acrescentando o boro ou o fósforo à reação. Quando dopado com boro, forma-se um semicondutor tipo *P* e quando dopado com Fósforo, um semicondutor do tipo *N* [15, 16].

¹Ver Seção 1.3

O nitrogênio também funciona como um dopante do tipo *N* [17, 18]. As impurezas adicionadas devem, obrigatoriamente, estar inseridas substitucionalmente aos átomos de carbono na estrutura cristalina do diamante para funcionarem como dopantes. No caso dos átomos de boro, a dopagem é facilmente conseguida devido, principalmente, ao tamanho reduzido destes átomos em relação à estrutura compacta da rede cristalina do diamante [19]. Para as impurezas do tipo *N*, devido ao maior tamanho destes átomos, a dopagem torna-se mais difícil. Isto se deve à formação de outras estruturas ou defeitos no cristal. No caso do nitrogênio, usualmente ocorre a formação de defeitos na rede cristalina. Estes defeitos comportam-se como dopantes profundos no diamante, com energia de ativação da ordem de 2,5 eV [20, 21]. Dependendo das condições do processo de crescimento do diamante e dos gases precursores, é possível observar os fenômenos de condução relacionados a dopagem do tipo *N* [17, 18, 22, 21]. A resistividade elétrica do diamante será tanto menor quanto maior for a concentração de dopantes.

É possível sintetizar filmes de diamante com altas concentrações de dopante, de forma a produzir um semiconductor degenerado que comporta-se praticamente como um material condutor elétrico. No entanto isto só é possível usando boro como dopante (Tipo *P*). Utilizando altas concentrações de boro durante o crescimento dos filmes, dependendo das condições e dos gases precursores do processo, é possível produzir filmes de diamante condutores. Estes filmes possuem aplicações principalmente como eletrodos para processos eletroquímicos [23, 24].

Devido ao seu *band-gap*, o diamante é transparente a radiações na região espectral desde o infravermelho até o ultravioleta [25]. Aliando este fato com a possibilidade de dopar o diamante, este seria um material com grande potencial para aplicações em dispositivos sensores. Células fotovoltaicas revestidas com um filme fino de diamante dopado apresentariam ótima dureza e substituiriam os contatos metálicos na superfície de exposição para coletar os fotoelétrons gerados, o que aumentaria sua eficiência. Estas células seriam ideais para aplicações espaciais devido a alta resistência a radiação deste revestimento. Janelas espectroscópicas e lentes também teriam sua gama de aplicações extendidas com um revestimento de diamante [25, 26, 27].

No diamante semiconductor a mobilidade de lacunas, na temperatura ambiente, é de $1600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Se comparamos com o silício ($480 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) e o GaAs ($400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), percebe-se que a mobilidade destes portadores de carga no diamante é muito superior aos dois semicondutores mais utilizados atualmente. Quanto à mobilidade de elétrons temos: $1900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para o diamante, $1350 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para o silício e $8800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para o GaAs. Quanto à velocidade máxima do elétron, temos para o diamante $2,7 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$,

para o silício $1,0 \cdot 10^7$ cm/s e para o GaAs $2,5 \cdot 10^7$ cm/s [28].

A temperatura máxima de operação do diamante depende do tipo de dispositivo e da forma como o mesmo é construído. Foram relatadas temperaturas de operação da ordem de 650 °C [29] para termistores baseados em diamante dopado com boro. Bade e outros [30] mostra a construção de termistores de diamante que operam a temperaturas de 650 °C. Gurbuz e outros [31], descrevem a construção e testes de um sensor de monóxido de carbono baseado em diamante e óxido de estanho que opera a temperaturas de até 300 °C.

A constante dielétrica do diamante 5,7 [2] não é tão alta quando comparada à do silício (11,8) [4] e à do germânio (16) [12]. Porém, quando considerada a sua elevada tensão de ruptura (*Breakdown electric field*) da ordem de $100 \cdot 10^5$ V/cm, (a do silício ($3 \cdot 10^5$ V/cm) e do GaAs ($3,5 \cdot 10^5$ V/cm)) [28], o filme de diamante surge como um candidato a aplicação na fabricação de dispositivos para armazenamento de cargas elétricas (capacitores) e retificadores para alta tensão. Landstrass e outros [32], relatam a construção de diodos de junção baseados em diamante dopado com boro cuja tensão de ruptura medida é da ordem de $2 \cdot 10^7$ V/cm.

As excelentes propriedades mecânicas e elétricas reunidas num só material fazem do diamante o material ideal para desenvolvimento de novos dispositivos com aplicações reais e imediatas. A vantagem de sintetizar diamantes é a possibilidade de aplicá-lo sobre superfícies com variadas formas e com espessuras de alguns micrometros. Contudo, muito ainda há a ser feito. Ainda não é possível formar filmes de diamante sobre qualquer material. Também é muito difícil controlar todos os parâmetros de deposição para que o filme formado possua todas as características desejadas para uma determinada aplicação.

1.3 Formas Alotrópicas do Carbono

Alotropia é o fenômeno pelo qual um elemento químico aparece em mais de uma forma, diferindo na disposição dos átomos na estrutura cristalina ou, então, diferindo no número de átomos que compõem a estrutura cristalina. O Carbono, quando puro, aparece em diversas formas alotrópicas, cristalinas ou amorfas. Dois exemplos de carbono na forma cristalina são o diamante e a grafite, embora existam outros elementos cujas ligações formam uma cadeia cristalina. Entre as formas amorfas, podemos citar a fibra de carbono, carbono amorfo, carvão, fuligem e DLC (Diamond Like Carbon), que é uma forma amorfa [33] e mantém algumas das principais características do diamante. Além destes, há vários outros elementos formados a partir de átomos de carbono, porém fogem

ao objetivo deste trabalho. A seguir serão apresentados o DLC, a Grafite e o Diamante.

1.3.1 Diamond Like Carbon - DLC

O DLC - Diamond Like Carbon - é essencialmente um material amorfo metaestável, com uma fração significativa de ligações sp^3 - típicas de diamante [34]. Segundo Grill[35], DLC é um material que contém uma mistura de ligações covalentes hibridizadas sp^3 (típica de diamantes), sp^2 (grafite) e sp^1 . É caracterizado por ter elevada dureza, inércia química, alta resistência elétrica e propriedades óticas similares às do diamante. A deposição de filmes DLC ocorre em temperatura de até 325 °C, através de métodos CVD.

O hidrogênio injetado durante o processo tem papel fundamental na definição da estrutura do filme e, conseqüentemente, as suas propriedades físicas. Com o aumento da concentração de hidrogênio, aumenta a taxa entre sp^3/sp^2 [35].

As propriedades do DLC, assim como suas aplicações, são definidas pelas ligações randômicas híbridas do carbono e as concentrações relativas destas ligações sp^2 , sp^2 e sp^1 , [34].

Suas principais propriedades são a dureza, baixo coeficiente de atrito, inércia química, transparência ao infravermelho, alta resistividade elétrica, baixa temperatura de deposição e biocompatibilidade, ou seja, o DLC possui muitas propriedades semelhantes às do diamante. [35].

O principal uso do DLC é como revestimento de superfícies. Como exemplos de aplicações podemos citar: revestimento anti-reflexo para janelas de infravermelho ou lentes, protegendo também contra riscos (possui dureza considerável e coeficiente de fricção baixo) [35]; revestimento de discos magnéticos para armazenagem de dados, evitando a corrosão dos mesmos [34]; revestimento das cabeças de leitura de discos magnéticos [36]; revestimento de lâminas de barbear [33]; em aplicações médicas, como revestimento de implantes [37]; aplicações no campo de garrafas tipo PET para bebidas, onde a deposição do DLC forma uma barreira para evitar o fluxo de gases através das paredes da garrafa, evitando a perda da qualidade da bebida [38]. Uma revisão detalhada sobre DLC foi publicada por Robertson [39].

1.3.2 Grafite

A estrutura cristalina da grafite é composta por camadas paralelas de átomos de carbono. Estas camadas são formadas por anéis hexagonais de átomos de carbono ligados entre si, como pode ser visualizado na Figura 1.1. Estas camadas são ligadas umas às

outras por forças de Van der Waals, que são relativamente fracas, permitindo que as camadas deslizem umas sobre as outras. Na grafite, a ligação metálica entre os átomos de carbono é do tipo sp^2 (planar). Diferente do diamante, que é um isolante elétrico, a grafite é um bom condutor e, enquanto o diamante possui elevada dureza, a grafite é um material mole, sendo usada, por exemplo, como lubrificante.

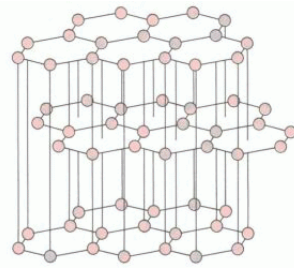


Figura 1.1: Estrutura da grafite
[40]

1.3.3 Diamante

Na estrutura cristalina do diamante cada átomo de carbono está fortemente ligado a quatro átomos vizinhos, formando uma estrutura tetraédrica muito resistente. A Figura 1.2 mostra a estrutura cristalina do diamante. A ligação covalente entre os átomos de carbono que formam o diamante é do tipo sp^3 [4].

A Figura 1.2 mostra em (a) o plano de crescimento do cristal na direção $\langle 100 \rangle$ e, em (b), o plano de crescimento do cristal na direção $\langle 111 \rangle$.

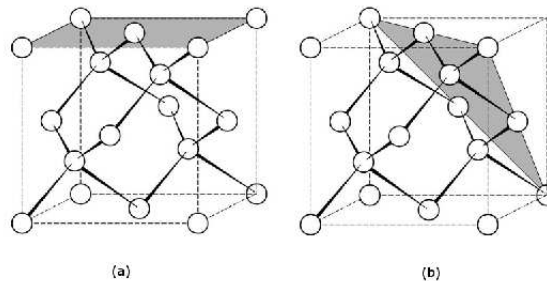


Figura 1.2: Estrutura cristalina do diamante
[41]

1.4 Síntese de Diamantes

A produção de diamantes artificiais ocorre por processos estáveis ou metastáveis. O uso final do diamante, ou seja, a qualidade requerida pela aplicação, determina qual é o processo mais adequado para cada situação.

A Figura 1.3 representa o diagrama de fase e reação do carbono em função da temperatura e da pressão. Estão identificadas algumas regiões onde ocorrem a síntese de diamante, bem como o método utilizado para a síntese. Verifica-se que a grafite é a fase estável do carbono em condições normais de temperatura e pressão. Portanto, o método CVD é dito metaestável. A síntese por alta pressão e alta temperatura por sua vez é um processo estável, pois o diamante é a forma estável do carbono nestas condições.

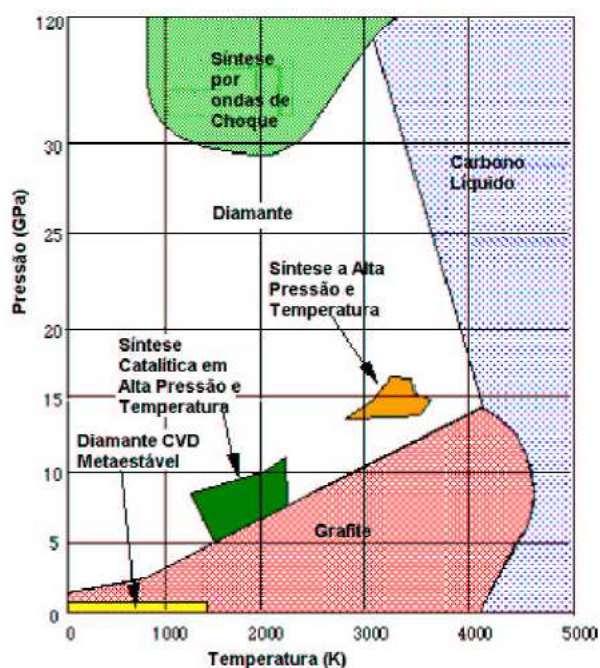


Figura 1.3: Diagrama de fase e reação do carbono [42]

1.4.1 Processo Estável

É o processo em que as condições de pressão e temperatura favorecem a síntese de diamante. Isto é, o diamante é formado na sua região de estabilidade termodinâmica.

Este processo é chamado HPHT (*High Pressure High Temperature* - Alta Pressão e Alta Temperatura).

Em 1955 um grupo de pesquisadores da General Electric divulgou o resultado da construção e aplicação de um equipamento para obter diamantes artificiais [43]. Este processo de síntese de diamante consistia em comprimir grafite a uma alta pressão (na ordem de GPa) e a uma temperatura em torno de 2000 K em presença de um metal solvente-catalítico, por exemplo Fe, Co, Ni, Mn e Pt [44].

Nas condições do processo, a grafite é recristalizada na presença de metais solventes, ou seja, os átomos de carbono se reorganizam na estrutura do diamante. Esta técnica é utilizada para fabricação de diamantes industriais, para aplicação, por exemplo em ferramentas de corte, em brocas para perfurar materiais ou ainda grãos para polimento de metais.

A técnica CVD (*Chemical Vapor Deposition*) para produção de diamantes também começou a ser desenvolvida por volta dos anos 50, porém a dificuldade de implementar um processo viável comercialmente devido às baixas taxas de crescimento, juntamente com a co-deposição de grafite, fez com que este método se tornasse atrativo somente no início dos anos 80, para ser utilizado para a síntese de filmes de diamantes [45].

1.4.2 Processo Metaestável

O processo metaestável para síntese de diamante, é aquele em que as condições ou parâmetros de crescimento dos filmes normalmente favoreceriam a deposição de carbono em outras formas que não o diamante. Como pode ser visto na Figura 1.3, a fase estável do carbono em baixa pressão e temperatura seria a grafite.

Os métodos CVD (*Chemical Vapor Deposition* - Deposição de Vapor Químico) são processos metaestáveis, pois trabalham com temperaturas de algumas centenas de graus celsius e pressões da ordem de 10^5 Pa (1 atmosfera). Em função disso, o custo para implementar um dispositivo para sintetizar diamantes, é menor para o processo tipo CVD em relação ao processo HPHT.

Basicamente os processos denominados metaestáveis utilizam o hidrogênio atômico para catalisar a formação do diamante ao invés do grafite.

Em tese, estes processos permitiram que filmes finos (da ordem de alguns micrometros, dependendo das condições de crescimento) fossem depositados sobre uma superfície, independente de sua geometria.

1.4.2.1 Métodos CVD

As primeiras deposições de diamante através do processo CVD apresentavam uma taxa de alguns ângstrons (10^{-10} m) por hora, e co-depositavam grafite, pois esta é a forma estável do carbono para as condições de crescimento. O processo de crescimento de diamante exigia muitos ciclos de crescimento, seguido da remoção da grafite depositada. Isso ocorria devido à reação não possuir hidrogênio ativado suficiente para favorecer a deposição do diamante e a remoção do carbono depositado sob a forma de grafite [44, 46].

No processo CVD, o filme de diamante é depositado por reação química a partir da fase vapor consistindo na injeção de gases que contém carbono e hidrogênio em excesso em um reator com atmosfera rarefeita, como pode ser visto na Figura 1.4.

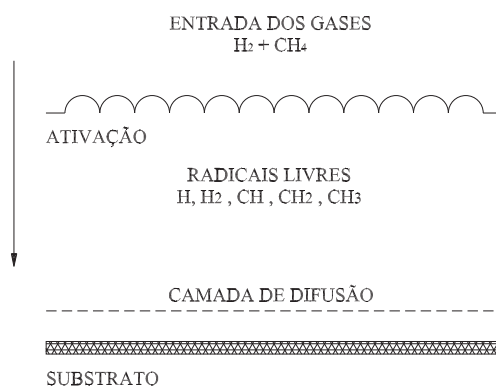


Figura 1.4: Diagrama da reação química da deposição de filmes de diamante

As moléculas são dissociadas em radicais reativos formados por carboxilas e hidrogênio atômico. O hidrogênio atômico exerce quatro funções fundamentais no processo de crescimento dos filmes: a primeira é quebrar os hidrocarbonetos gerados durante a excitação dos precursores em radicais simples e ativos de carbono. A segunda função é a de preservar o carbono ativo até chegar ao substrato. Assim o mesmo poderá se depositar na forma sp^3 . A terceira é a de passivar a superfície (conectar-se a ligações pendentes do carbono na superfície do diamante em deposição) evitando que radicais carbono não sp^3 se liguem a mesma. A quarta e última função é remover da superfície os núcleos de carbono não sp^3 depositados retornando os mesmos para a fase gasosa, onde o hidrogênio atômico irá dissociá-los em radicais carbono simples novamente. Estes radicais oriundos do substrato que retornam para a reação formam uma camada de difusão que deve ser vencida pelos radicais ativos de carbono e pelo hidrogênio atômico. Todo este complicado processo só é possível devido ao hidrogênio atômico.

Os processos de deposição química a partir da fase vapor podem ser ativados, basicamente, por processos térmico-catalítico (HFCVD), por descarga elétrica (DC, RF ou microondas) ou por tocha oxiacetilênica. O processo de deposição através de filamento quente (HFCVD) é um exemplo de ativação térmica dos gases. A descarga elétrica tem como exemplos o *Microwave Plasma Assisted CVD*, *DC Plasma Assisted CVD*, *RF Plasma Assisted CVD* [2, 47].

No Processo MPCVD (*Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*) a ativação do carbono e hidrogênio é através de microondas. Este método apresenta um custo mais elevado quando comparado com o método HFCVD, porém a taxa de crescimento de filmes e a área depositada são maiores do que naquele método. É uma das técnicas mais utilizadas atualmente para deposição de filmes finos de diamante. É considerado um processo limpo, uma vez que não injeta contaminantes no filme, pois não possui um eletrodo como no processo HFCVD, onde o filamento, geralmente de tungstênio, quando aquecido, começa a emitir partículas do material de que é feito, podendo adicionar impurezas ao filme [2, 48]. O plasma fica concentrado no centro da câmara, onde o substrato fica localizado. Isso evita que haja deposição de carbono em suas paredes.

O método DCPACVD (*DC Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*) consiste em aplicar um potencial elétrico a duas placas paralelas no interior da câmara. Sobre a placa, que pode ser o ânodo ou o cátodo, é montado o substrato. Os gases entram na câmara pelo eletrodo oposto ao que está o substrato. [47, 49]. O plasma é formado entre as placas envolvendo o substrato.

O método RF Plasma CVD (Deposição de vapor químico assistido por plasma de microondas). Consiste na ativação dos gases no interior da câmara do reator através de plasma de rádio-freqüência, da ordem de alguns Mega-Hertz [49]. O reator, basicamente, é constituído por uma câmara que funciona como uma cavidade ressonante e por uma antena de RF acoplada.

Os métodos DCPACVD e RF Plasma CVD são relativamente mais fáceis de serem implementados, porém são poucos eficientes.

No processo HFCVD (*Hot Filament Assisted Chemical Vapor Deposition*) a ativação dos gases que entram no reator é feita por um filamento incandescente, geralmente de tungstênio, que fica posicionado até 10 milímetros acima do substrato. O processo pode ser considerado um processo térmico catalítico. O filamento catalisa a formação do hidrogênio atômico ao adsorver as moléculas de hidrogênio e fornecer elétrons as mesmas, rompendo a ligação entre seus átomos.

Este processo é um dos mais utilizados atualmente por ser relativamente simples e de

baixo custo. Como este processo é a base deste estudo, ele será explicado em detalhes no Capítulo 2.

1.5 Aplicações Práticas do Diamante

As aplicações práticas para o diamante depositado variam em função das suas propriedades e suas combinações. A seguir, são listadas aplicações que já estão sendo utilizadas e outras que ainda estão em fase de desenvolvimento.

Diamante como revestimento mecânico [2, 50, 51, 4, 51, 52]. O diamante é o sólido com a maior dureza conhecida, possui alta condutividade térmica, baixo coeficiente de atrito, baixo coeficiente de expansão térmica e alta temperatura de fusão. Por isso é o material ideal para revestimento de ferramentas para usinagem de metais não ferrosos, plásticos e materiais compostos. Ferramentas revestidas com diamante têm longa vida útil, rapidez no corte e produzem um melhor acabamento na peça.

O seu baixo coeficiente de atrito, em torno de 0,03, é importante para estas aplicações. Por exemplo, revestimentos de diamante em brocas para perfurações de rochas e brocas para uso odontológico tornam estes instrumentos mais eficazes uma vez que geram pouco calor (baixo coeficiente de atrito) e dissipam rapidamente o mesmo, resultando em um menor gasto de energia, pois não haverá desperdícios com calor [53]. Outro exemplo da versatilidade das aplicações de filmes de diamante em aplicações anti-atrito é o uso em próteses ortopédicas e odontológicas. Nestas áreas os revestimentos de diamante têm-se mostrado bastante eficientes. De acordo com Koistinen *et al.* [54] deposições com espessuras da ordem de $0,7 \mu\text{m}$ em parafusos para uso em ortopedia e odontologia, são suficientes para reduzir a probabilidade de falhas durante o torqueamento destes parafusos nos ossos. O polimento das superfícies de diamante depositadas no parafuso reduz significativamente o torque necessário para cravar o parafuso na estrutura óssea. O diamante também é um material biocompatível, permitindo que estruturas ósseas cresçam em torno do mesmo.

Chen *et al.* [55] comparou brocas revestidas com filme de diamante com brocas não revestidas, demonstrando as vantagens mencionadas acima. Almeida *et al.* [56] recentemente comparou a geometria de brocas cobertas com diamante, avaliando seu desempenho e durabilidade. Trava-Airoldi *et al.* [57], Polini *et al.* [58] e Ahmed *et al.* [59] compararam brocas para uso odontológico com e sem revestimento de diamante, evidenciando as vantagens da deposição de diamante nestas ferramentas. Sun *et al.* [60] também evidenciou as vantagens da cobertura de ferramentas de corte com filmes finos

de diamante. Turchetta *et al.* [61] está estudando os efeitos da deposição de filmes de diamante em serras para corte de pedras. Nabhani [62] tem estudado a utilização de diamante policristalino no corte de titânio. Bai *et al.* [63] publicou recentemente um trabalho sobre cobertura de diamante em dentes das serras de ferramentas para trabalhar a madeira, constatando que, embora o custo seja maior que as ferramentas mais utilizadas, a resistência é 100 vezes maior e a durabilidade da ferramenta é 125 vezes maior, apresentando, também, menor nível de ruído durante o trabalho.

Dissipadores de calor [2, 10]. O diamante tem uma condutividade térmica muito superior à do cobre, tendo a vantagem de ser um isolante elétrico, quando não dopado. Portanto, pode ser utilizado em circuitos integrados, para dissipação do calor gerado. Assim, é possível aumentar a velocidade de operação do dispositivo eletrônico, pois os componentes podem ser agrupados sem riscos de sobreaquecimento. A confiabilidade do dispositivo também aumenta, pois as temperaturas nas junções serão menores em função da melhor dissipação de calor. Aleksov *et al.* [64] está estudando a substituição dos chamados SOI (*Silicon on Insulator*) por SOD (*Silicon on Diamond*) em circuitos integrados, como meio de melhorar a dissipação térmica e aumentar o nível de integração destes dispositivos, já que uma camada menor de isolante (neste caso o diamante) será necessário. Follador *et al.* [65] estuda o efeito de um filme de diamante em sensores de fluxo térmico, para protegê-lo do calor excessivo e proteger mecanicamente sua superfície. Ralchenko *et al.* [66] estudou recentemente a condutividade térmica do diamante em diversas temperaturas, demonstrando como ela varia.

Óptica [2, 10, 9, 8]. O diamante é o material ideal para aplicações em componentes ópticos que atuam em ambientes severos, pois possui alta transparência desde o infra vermelho ao ultra violeta, alto índice de refração, grande inércia química, excelente condutividade térmica, resistência a choques térmicos e resistência a radiação. Semikina e outros [9] descrevem o uso de filmes de diamante e filmes de DLC como revestimento protetor e anti reflexivo para células solares para aplicações espaciais.

Xuantong e outros [8], descreveram a aplicação de filmes de diamante sobre silício como revestimento protetor e anti reflexivo em janelas óticas para o infra vermelho próximo. Este tipo de janela foi empregada em um equipamento para o monitoramento da produção de tubos de aço.

Estudos foram realizados visando a aplicação militar do diamante CVD como janelas óticas no infra vermelho. Tais estudos envolviam a aplicação do diamante como domos para mísseis de alta velocidade, dada a sua transparência e características tribológicas. Sua altíssima capacidade de resistir a choques térmicos e alta condutividade térmica

permitiriam sua aplicação em janelas para lasers no infra-vermelho de alta potência (da ordem de 1 MW) [67]. Este estudo também discute as deficiências nas características do diamante CVD para estas aplicações, tais como as distorções causadas pelos contornos de grão e defeitos no diamante CVD.

A sonda Pioneer 2, que visitou o planeta Vênus no ano de 1978, levava consigo janelas óticas (para medidas espectroscópicas) de diamante e safira, materiais aptos a suportar a atmosfera inóspita do planeta [68, 69].

Dispositivos eletrônicos [2, 10, 50, 70, 71, 72]. Aliando a possibilidade de dopagem com suas propriedades térmicas, o diamante pode substituir, em aplicações especiais, o silício na construção de diodos e transistores [64]. O diamante é mais estável e tem maior capacidade de dissipar calor que o silício. A dissipação de calor é um fator limitante do aumento da frequência de operação dos circuitos integrados. Assim, transistores de diamante poderiam ser muito mais rápidos que os atuais. A construção de dispositivos eletrônicos, tais como diodos Schottky e dispositivos MESFET e MISFET já são realidade nos laboratórios de pesquisa. Deneuille [72] descreve as características de construção que influenciam nas propriedades e desempenho destes dispositivos.

Atualmente foram relatadas a construção de junções p-n fabricadas pela deposição CVD um filme de diamante dopado com fósforo sobre um filme de diamante com orientação $\langle 001 \rangle$ dopado com boro. Estes diodos possuem um potencial de barreira de 4,7 eV e emitem luz ultra violeta com comprimento de onda de 235 nm quando polarizados diretamente. A emissão é devido a recombinação dos *exitons* (portadores) na presença de *phonons* na rede cristalina. Foram realizadas medidas Tensão-Corrente (V-I) dos diodos a temperaturas que variaram de 100 °C a 500 °C mostrando seu funcionamento em temperaturas elevadas [73].

Zimmermann e outros [74], relataram a construção de junções P-N a partir da deposição de camadas de filmes finos de diamante ultra nano cristalino (NCD - Nano Crystalline Diamond) dopados com Boro e Nitrogênio. Estes dispositivos foram construídos utilizando um reator HFCVD. As curvas I-V dos diodos mostraram que o dispositivo possuía um potencial de ativação em torno de 5 eV e uma tensão de *breakdown* de aproximadamente 10 V.

A construção de heterojunções baseadas em um filme de n-ZnO sobre diamante dopado com boro também foram relatadas recentemente. Estas junções são transparentes ao espectro visível e possuem um efeito retificador com tensão de condução de 0,5 V [75]. Junções Schottky baseadas em, diamante dopado com boro com 3,4 eV de barreira potencial também foram relatadas [76]. Estudos também mostram que já é possível a construção

de dispositivos de potência baseados em diamante, tais como dispositivos FET [77].

Todas estas propriedades dos filmes de diamante e o atual estágio de desenvolvimento em laboratório de dispositivos eletrônicos baseados neste material sugere que brevemente o diamante ocupará uma posição de destaque no mercado de dispositivos ultra rápidos e de dispositivos de potência, capazes de operar a altas temperaturas.

Capacitores [53, 78]. Um capacitor é definido pela sua capacitância (grandeza elétrica que determina a quantidade de energia elétrica que pode ser armazenada no capacitor por uma determinada tensão), sendo que esta depende da constante dielétrica do material que separa as duas placas. Considerando isso e a grande tensão de ruptura (intensidade máxima de um campo elétrico que pode ser aplicado a um material isolante sem que haja uma descarga elétrica através dele), o diamante surge como uma excelente opção para armazenar carga elétrica. Se juntarmos a isso o baixo coeficiente de expansão térmica e sua capacidade de trabalhar em altas temperaturas, teremos um ótimo capacitor para operar em ambientes com elevada temperatura.

Dispositivo SAW [2]. *Surface Acoustic Wave*, é um dispositivo que pode transformar sinais eletrônicos de rádio-freqüência em vibrações mecânicas e vice-versa. São usados em comunicações onde ondas de alta freqüência devem ser geradas e transmitidas. Estas ondas são captadas por um receptor e devem ser convertidas novamente em sinais eletrônicos. O fator limitante dos dispositivos SAW é a velocidade com que o sinal pode se propagar através do dispositivo. Esta velocidade depende da velocidade de propagação do som no material do qual é feito o dispositivo. Como o diamante é o material no qual tem-se a maior velocidade de propagação de som (em torno de 18000 m/s), é o material mais indicado para este uso.

Display de emissão de campo [2]. O diamante seria usado como emissor de elétrons em flat-panels. O diamante, quando reversamente polarizado no vácuo, tem a propriedade de emitir elétrons da sua superfície. Um elétron deve superar a barreira de energia ou função de trabalho, para escapar da superfície. No diamante, esta barreira é muito pequena. Isto significa que um dispositivo baseado nesta propriedade do diamante consome pouca energia e pode ser muito eficiente. Diferentemente dos displays de cristal líquido, os flat-panels, teriam alto brilho, grande ângulo de visão e seriam insensíveis à variações de temperatura.

Sensores eletroquímicos [4, 2, 79, 80, 81]. Em função de suas propriedades, como por exemplo uma larga janela de potencial, o diamante dopado pode ser usado como eletrodo em reações eletroquímicas com um significativo aumento da eficiência da reação.

Dispositivos micromecânicos e sensores [2, 82]. A possibilidade de produção de

filmes finos, aliado com sua dureza, faz do diamante um ótimo material para estruturas micromecânicas, como engrenagens, sensores de pressão, de temperatura e acelerômetros.

Detector de partículas [2, 83]. O diamante pode ser usado para detectar luz ultravioleta e partículas de alta energia, como partículas alfa e beta e nêutrons. Este tipo de radiação produz excesso de cargas (elétrons e lacunas) que podem ser detectadas em um circuito externo, se um campo elétrico for aplicado através do diamante. Além disso, o diamante tem uma resposta para deteriorização por raios-X e raios-gamma similar ao produzido em tecidos humanos. Por isso pode ser utilizado como dosímetro de exposição à radiação. Os sensores empregados atualmente têm vida curta, pois são danificados pela radiação.

Detectores para aplicações espaciais [84, 85]. As propriedades térmicas e mecânicas do diamante como, por exemplo, resistência à radiações cósmicas, nucleares e raios ultra-violeta fazem dele uma boa alternativa para aplicações espaciais. Podem ser utilizados, por exemplo, na proteção de células solares e superfícies sujeitas a bombardeamento de partículas cósmicas.

Transdutores de temperatura [86, 30]. Esta aplicação dos filmes de diamante é baseada na fabricação de termistores, que são componentes em que a resistência elétrica varia com a variação da temperatura. O diamante, sendo um isolante elétrico, precisa ser dopado para que a resistividade elétrica do filme diminua a passe a variar em função da temperatura a ser mensurada. Estes transdutores são apropriados também para aplicações em alta temperatura.

Alto-falantes [10]. O som, no diamante, se propaga com velocidade de 18000 m/s. Utilizando esta propriedade, poderiam ser fabricados alto-falantes que apresentariam maior fidelidade. Yoshioka e outros [87], demonstram a fabricação de alto falantes de alta fidelidade baseados em um revestimento de DLC sobre lâminas de titânio, alumínio e polímero. Também foram construídos diafragmas para *tweeters* de alta fidelidade sonora.

Transdutores de ultra-som [10]. Entre outros usos, detectores de ultra som têm emprego em diagnósticos médicos e na indústria, para controle de qualidade. Com a utilização do diamante em certos componentes do aparelho, a definição das imagens poderia aumentar.

O que faz do diamante um material com um vasto campo de aplicações são as suas propriedades ímpares juntamente com a possibilidade de sintetizá-lo, seja pelo processo de alta pressão e alta temperatura ou pelos métodos de deposição química, uma vez que, com o diamante natural não seria possível formar filmes micrométricos para recobrir uma superfície, por exemplo.

Capítulo 2

O Processo HFCVD

2.1 O Processo HFCVD

No processo HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition), a reação ocorre em uma câmara, esquematizada na Figura 2.1. Nesta câmara há um filamento metálico, geralmente de tungstênio, posicionado entre 3 e 10 mm acima do substrato [88]. Usualmente o substrato utilizado é o silício monocristalino, pois possui uma alta temperatura de fusão e a mesma estrutura cristalina do diamante, seu coeficiente de dilatação térmica é próximo do diamante e possui um custo relativamente baixo [89]. Outros substratos também podem ser utilizados, tais como o molibdênio, o titânio, o cobre, entre outros [90].

O carbono provém, por exemplo, do álcool etílico, do metano ou outro hidrocarboneto [91]. O hidrocarboneto é dissolvido em hidrogênio e injetado na câmara a uma taxa constante. A proporção de hidrocarboneto no hidrogênio é da ordem de 0,5 %, usualmente.

O filamento é conectado a uma fonte de corrente contínua fazendo com que o mesmo atinja temperaturas de, em média 2000 °C ao mesmo tempo em que aquece o substrato a uma temperatura aproximada de 800 °C. Nesta temperatura, o tungstênio catalisa a formação do hidrogênio atômico (H^0), essencial no processo de deposição do carbono na forma de diamante. O H^0 formado juntamente com um processo térmico decompõe o hidrocarboneto dissolvido em carboxilas ativadas, por exemplo CH_3 , CH_2 , CH , $CHOH$, entre outros.

O H^0 e estes radicais atingem o substrato, onde começam a surgir depósitos de diamante. Enquanto o filamento estiver aquecido e os gases sendo fornecidos, ocorre a nucleação e a coalescência de um filme de diamante.

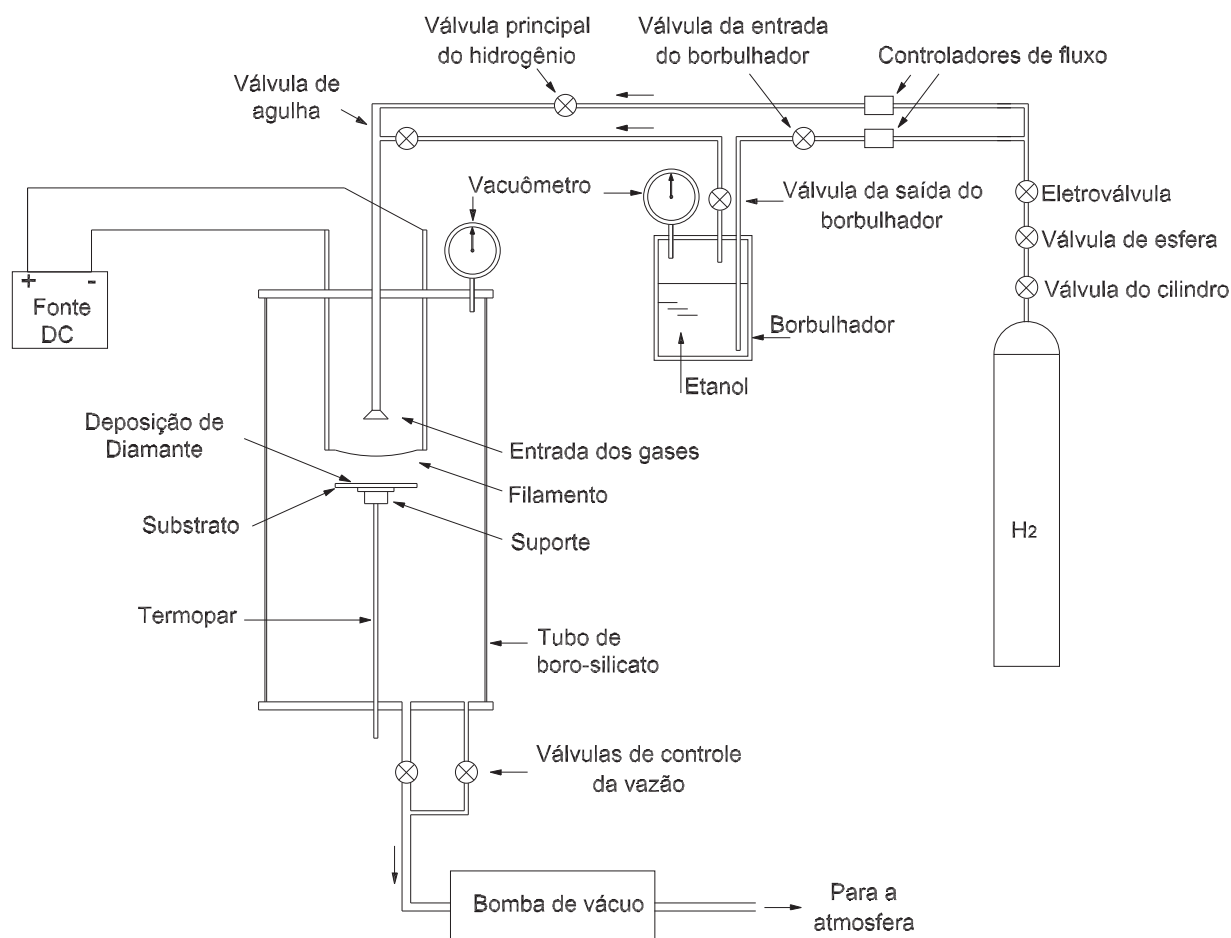


Figura 2.1: Diagrama do Reator

O processo se dá, usualmente, a pressões sub-atmosféricas, sendo necessário um sistema de bombeamento para manter a pressão interna da câmara na condição desejada. Como pode ser visto na Figura 2.1, válvulas entre a bomba e a câmara são utilizadas para controlar a pressão da câmara durante o crescimento, mantendo a vazão de bombeamento idêntica a taxa de injeção dos gases.

O fluxo de gases para a câmara é controlado por rotâmetros ou controladores de fluxo de massa eletrônicos. O vapor de etanol é arrastado para a câmara através de borbulhamento de hidrogênio em uma cuba contendo o precursor, conforme visto na Figura 2.1. O fluxo de vapor do precursor para a câmara relativo ao fluxo de hidrogênio pode ser calculado através da pressão e da temperatura na cuba e do fluxo de hidrogênio de arraste na entrada da mesma, considerando que a superfície de contato entre o líquido e o gás seja grande o suficiente e o fluxo de entrada da cuba seja pequeno.

Na seqüência será apresentada uma explicação dos componentes importantes no crescimento do filme de diamante: o gás hidrogênio, o substrato, o filamento e a nucleação.

2.1.1 O Hidrogênio

O hidrogênio na sua forma atômica é fundamental para a deposição metaestável do carbono na forma diamante. Isto porque nas condições de temperatura (500 °C a 1000 °C) e pressão (0,05 a 0,1 atm) do processo HFCVD, a reação normalmente produziria grafite.

O hidrogênio atômico formado pelo filamento quente possui múltiplas funções dentro do processo de deposição. Inicialmente o H^0 promove a dissociação dos precursores em espécies químicas ativadas do carbono. Estas espécies é que vão se depositar na superfície do substrato formando o diamante. Os radicais de carbono também são formados pela dissociação térmica do precursor quando aquecidos pelo filamento [44].

O carbono ativado, contido nas espécies químicas formadas na região do filamento devem se difundir até chegarem a superfície do substrato, onde devem se depositar na forma diamante (hibridização sp^3). A existência de hidrogênio atômico na região entre o substrato e o filamento faz com que as espécies químicas que contém o carbono se mantenham ativadas até chegarem ao substrato [44].

No substrato o hidrogênio atômico facilita a deposição do carbono na forma sp^3 de duas maneiras. Removendo o carbono que eventualmente seja depositado em outras hibridizações que não sejam a sp^3 e passivando a superfície de deposição, mantendo as terminações de superfície do diamante depositado ligadas a hidrogênios. O carbono não sp^3 retirado da superfície pelo hidrogênio atômico retorna ao sistema na forma de radical ativo de carbono [4, 2, 44].

Devido a regaseificação do carbono na superfície de deposição, principalmente a regaseificação do carbono não sp^3 , forma-se uma camada de espécies químicas de carbono regaseificadas próxima a esta superfície. Através desta camada devem se difundir o hidrogênio atômico e os radicais formados pelo processo. Para que haja o crescimento do diamante a condição principal é que exista hidrogênio atômico e carbono reativo em quantidade suficiente na superfície de deposição. Portanto a região de difusão torna-se um limitante para o transporte destas espécies químicas e para a deposição do diamante [44].

2.1.2 O Substrato

A temperatura do substrato deve ser de, aproximadamente 800 °C para haver a deposição do diamante. A temperatura do substrato durante a deposição é muito importante pois valores muito acima ou muito abaixo deste limiar, fará com que outras fases do carbono e inclusive hidrocarbonetos sejam mais propensos a se depositarem ao invés do diamante [92].

Com relação ao substrato, este deve ser um material com o valor do coeficiente de expansão térmica muito próximo ao do diamante - durante o processo de deposição a temperatura do substrato será praticamente a mesma do filme que está sendo depositado. A deposição sobre substratos com coeficientes de dilatação térmica muito diferentes irá gerar tensões mecânicas entre o substrato e o filme durante o resfriamento após o processo de deposição. Estas tensões podem causar rachaduras e até mesmo a delaminação do filme de diamante. A utilização de filmes intermediários entre o substrato e o filme de diamante pode minimizar este problema.

2.1.3 O Filamento

Este é um componente importante e muito sensível no processo HFCVD. Importante pelo fato de o filamento de tungstênio conduzir a corrente elétrica responsável pelo seu aquecimento. O tungstênio aquecido tem a propriedade de catalisar a formação de hidrogênio atômico, essencial para o processo de deposição do carbono na forma diamante. É sensível pois qualquer vibração mecânica pode arrebentá-lo.

Durante o crescimento o filamento sofre um processo de carbonetação - a transformação de sua superfície em carvão de tungstênio. Isto ocorre durante seu aquecimento pela reação do tungstênio com o carbono do gás precursor. Durante este processo a resistência ôhmica do filamento aumenta até atingir um ponto de estabilização, quando a carbonetação está concluída. O tempo de carbonetação do filamento pode levar alguns minutos, dependendo da concentração dos gases no reator e da dimensão do filamento. Este processo interfere no crescimento do filme uma vez que atrasa a nucleação pois o carbono reage e é incorporado ao filamento [93]. Na Figura 2.2 podemos ver um filamento de 0,635 mm de diâmetro *in natura* e na Figura 2.3 um filamento idêntico, após 20 horas de uso.

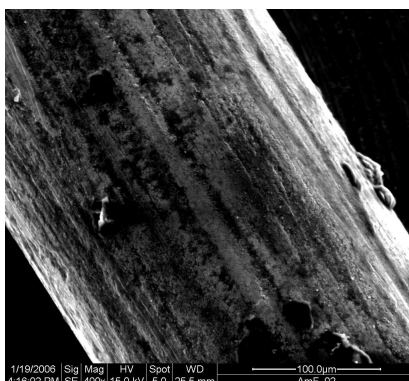
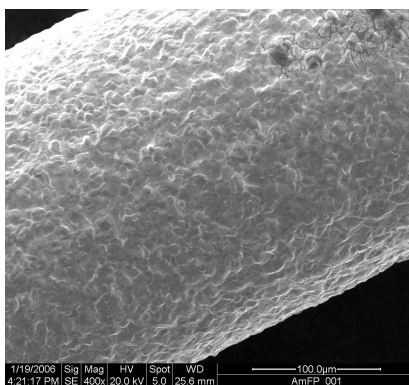
Figura 2.2: Filamento *in natura*

Figura 2.3: Filamento após 20 horas de uso

O carbeto de tungstênio também possui a capacidade de catalisar a formação do hidrogênio atômico. O filamento aquecido adsorve a molécula de hidrogênio e expelle o hidrogênio atômico.

2.1.4 A Nucleação

Nestas condições, inicia-se a nucleação que é, basicamente, o processo de formação de pequenos núcleos, em torno dos quais os átomos de carbono irão se depositar, formando o filme de diamante.

O início do processo de nucleação e, por conseqüência, o processo de deposição pode ser acelerado se houver um pré-tratamento do substrato, também chamado de semeadura.

Uma maneira de fazê-lo é submeter o substrato e o pó de diamante a um banho ultra-sônico. Com isto, o processo de nucleação do diamante já estará completo e o

diamante crescerá a partir dos núcleos de diamante inseridos na superfície pela sementeira. Após a sementeira, o substrato está pronto para ir ao reator.

Iniciado o processo, os átomos de carbono vão se depositando em torno dos elementos semeados, formando núcleos ainda maiores. Nesta etapa o processo de crescimento destes núcleos é vertical e horizontal. A coalescência ocorre quando o diamante depositado começa a unir estes núcleos e o crescimento do filme se dá apenas na direção vertical e colunar até que o processo seja interrompido.

As taxas atuais de crescimento de filmes de diamante através da técnica HFCVD estão na ordem de 1 micrometro por hora ($\mu m \cdot h^{-1}$).

2.1.5 As Condições de Crescimento e o Diagrama de Bachmann

O Diagrama de Bachmann é um diagrama construído a partir de dados experimentais, utilizando vários tipos de reatores e processos. Este diagrama mostra que a combinação de Carbono-Hidrogênio-Oxigênio, em uma região bem definida, leva ao crescimento de diamante, independente das concentrações de Carbono-Hidrogênio-Oxigênio [4, 2, 49].

Na Figura 2.4 as linhas externas do triângulo representam as concentrações de Carbono-Hidrogênio, Hidrogênio-Oxigênio e Oxigênio-Carbono. A área sombreada indica a região de deposição de filmes de diamante pelos métodos CVD.

Analisando, por exemplo, a linha Carbono-Hidrogênio, a seta indica o sentido de crescimento da proporção entre Hidrogênio/(Hidrogênio + Carbono).

Para o etanol (C_2H_5OH), verifica-se que a relação entre os elementos C-H-O, fica fora da região onde ocorre o crescimento de diamante. Partindo-se do ponto onde está posicionado o etanol no diagrama e aumentando-se a concentração de hidrogênio consegue-se atingir a região de crescimento de diamante.

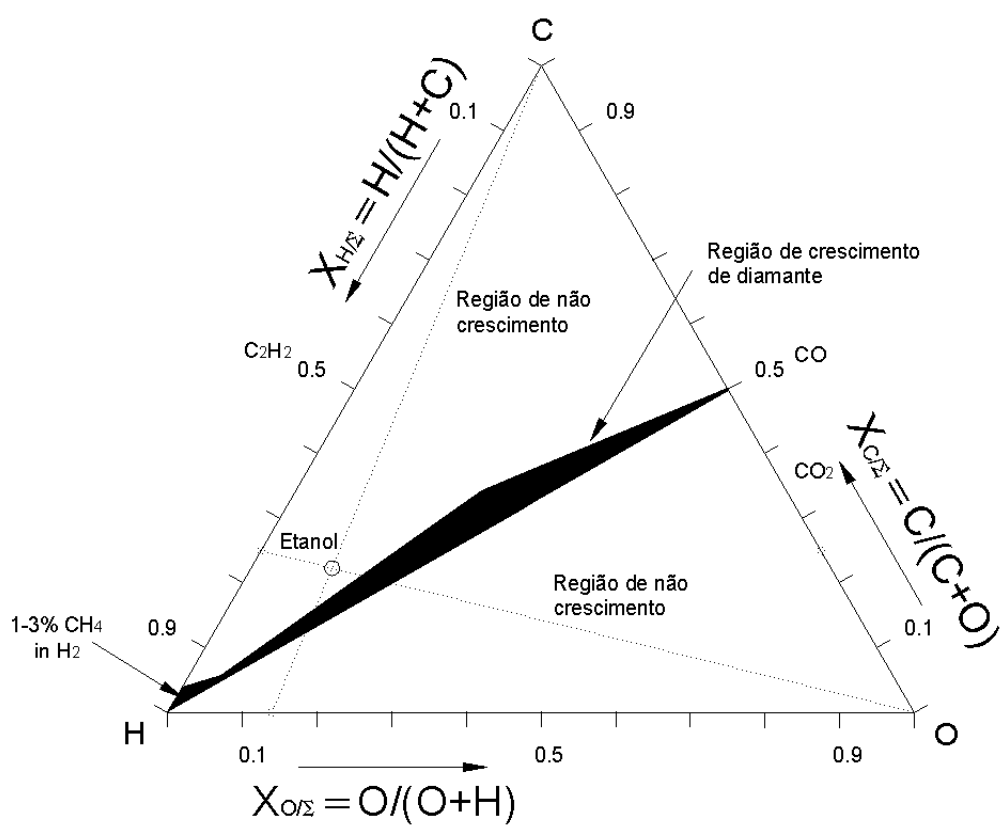


Figura 2.4: Diagrama de Bachmann

Capítulo 3

Projeto, Construção e Operação

Neste capítulo será demonstrado como o reator foi projetado para a produção de filmes de diamante. São discutidas as funções de cada componente do sistema com a finalidade de dimensioná-los adequadamente.

3.1 Projeto do Reator HFCVD

O esquema completo do reator fornece a visão geral do funcionamento do processo, permitindo o correto dimensionamento de cada componente. Este esquema é mostrado na Figura 3.1.

Na Figura 3.1 podemos identificar três linhas distintas: a linha do fluxo principal de hidrogênio, a linha do fluxo de carbono e a linha do fluxo do boro.

A linha do fluxo principal de hidrogênio inicia na válvula do fluxo de hidrogênio. Abrindo esta válvula, o hidrogênio passa, na seqüência pela eletroválvula, pelo rotâmetro e termina entrando no reator logo acima do filamento.

A linha do fluxo de etanol começa em uma derivação da linha principal de hidrogênio. Passa pelo rotâmetro, pela válvula de esfera que controla a entrada do gás no borbulhador, pelo borbulhador, pela válvula de esfera que controla a saída do gás do borbulhador, pela tomada de pressão do vacuômetro e, finalmente pela válvula de agulha. Então volta para a linha principal onde, misturado com o fluxo do hidrogênio, entra no reator.

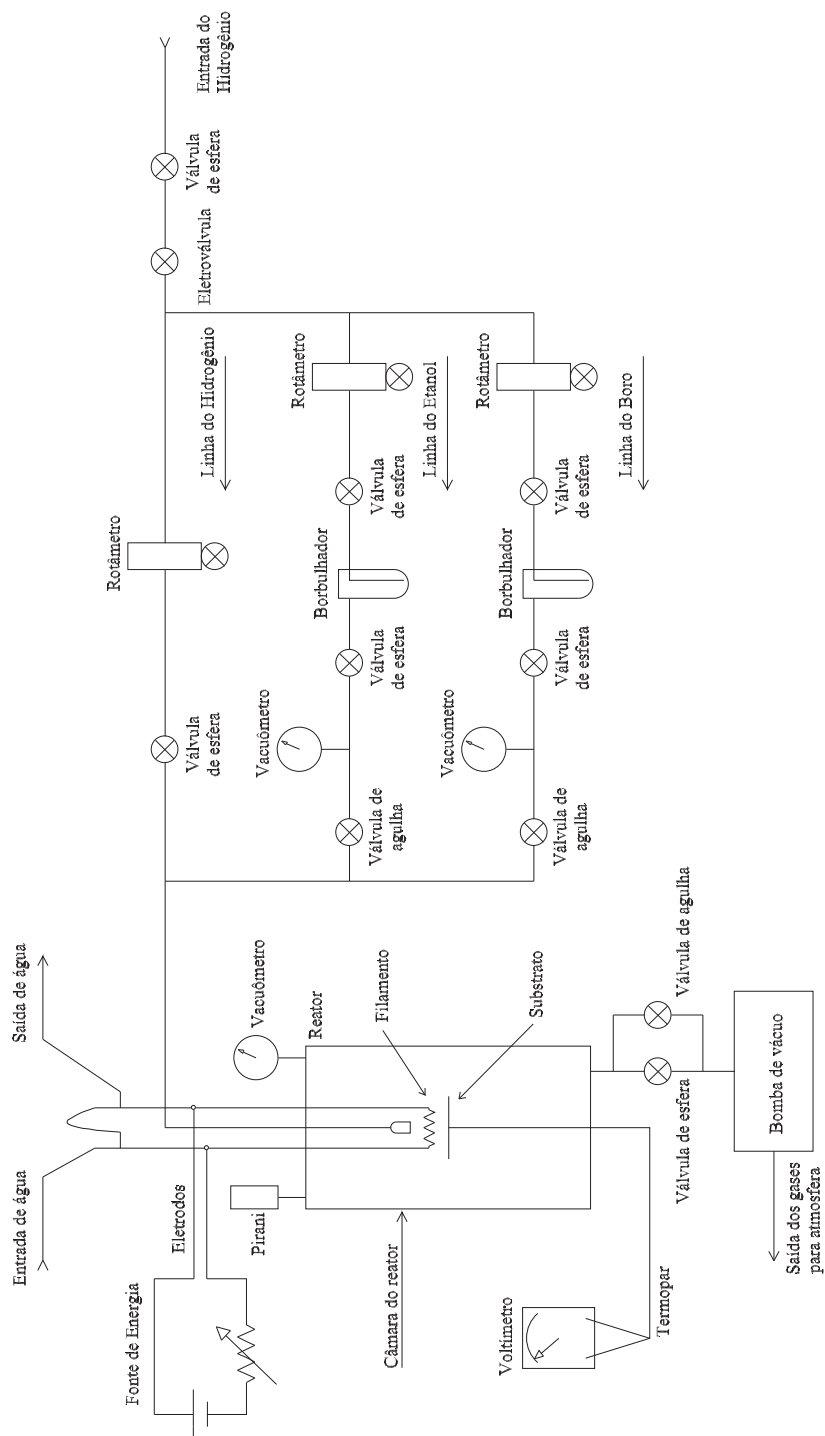


Figura 3.1: Diagrama geral

3.1.1 Desenho das Peças do Reator

3.1.1.1 Câmara do Reator

A câmara do reator, de formato cilíndrico, foi construída com vidro de boro-silicato, material que resiste bem ao calor, suportando as temperaturas do processo, uma vez que possui menor coeficiente de expansão térmica que o vidro comum. As dimensões são mostradas na Figura 3.2.

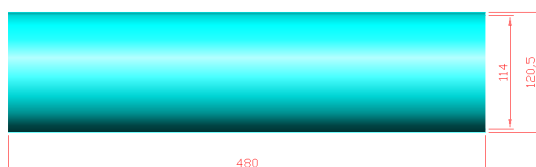


Figura 3.2: Dimensões da câmara do reator

3.1.1.2 Base do Reator

Nas extremidades da câmara de boro-silicato, são encaixadas as bases superior e inferior. Cada uma destas bases é constituída por duas peças. A primeira é a base propriamente dita, enquanto a segunda peça é o anel de fechamento, onde os parafusos são fixados. Entre estas peças é colocado um anel de borracha para vedação. Estas peças foram usinadas em alumínio. As dimensões da base do reator são mostradas na Figura 3.3.

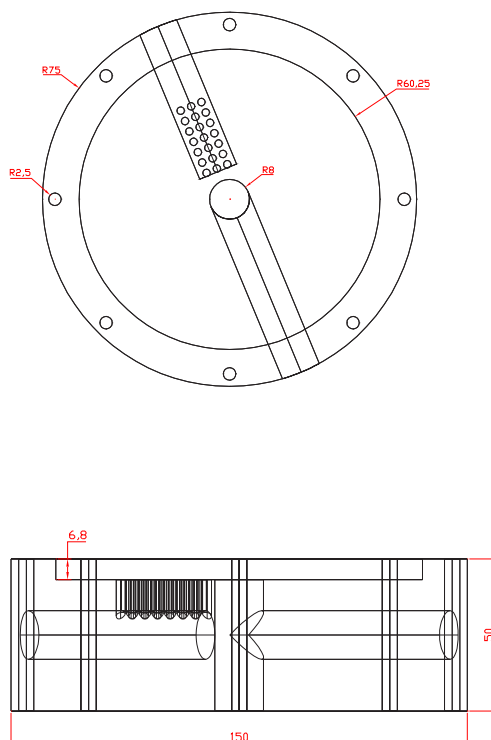


Figura 3.3: Dimensões da base inferior do reator

A perspectiva mostrada na Figura 3.4 mostra mais detalhes da base do reator. Os furos na borda da tampa correspondem à fixação do vidro à base, que é feita através de 8 parafusos do tipo *allen* com dimensões de 13x3 mm. A base apresenta duas saídas para os gases do reator. Uma delas é pela matriz de furos, controlada pela válvula de esfera, e outra através do centro da base, controlada pela válvula de agulha. Entre o vidro e a base, é colocado um anel de borracha para vedação.

3.1.1.3 Anéis de Fechamento

A Figura 3.5 mostra as dimensões do anel de fechamento. Assim como as bases do reator, os anéis foram usinados em alumínio. Este anel é usado tanto na base inferior quanto na base superior do reator. Possui uma cavidade para encaixe do anel de borracha que faz a vedação do sistema. Possui os mesmos oito furos que as bases, por onde passam os parafusos que dão o aperto necessário para vedar a entrada de ar no sistema.

A perspectiva mostrada na Figura 3.6 mostra os detalhes construtivos do anel de

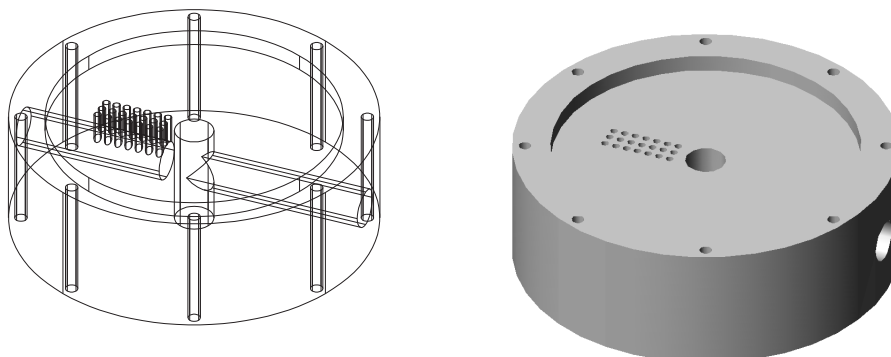


Figura 3.4: Perspectiva isométrica da base do reator

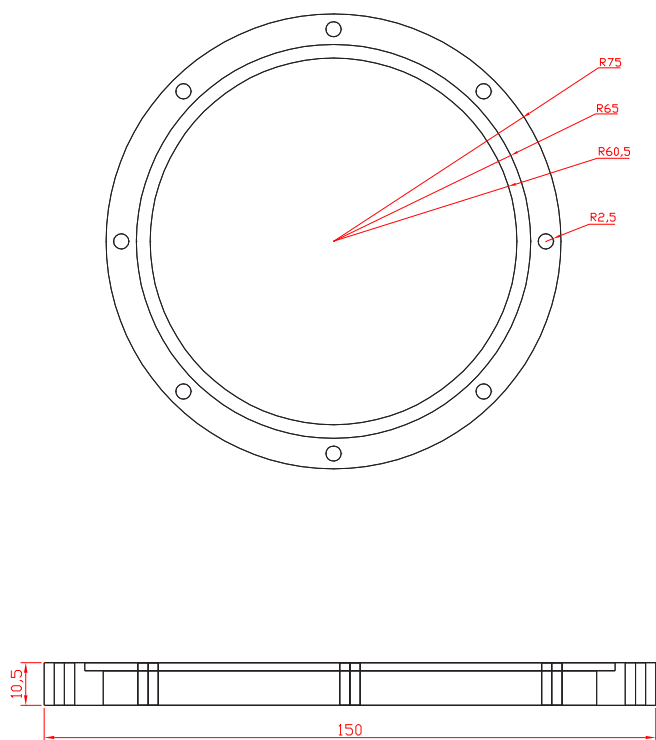


Figura 3.5: Dimensões do anel de fechamento

fechamento.

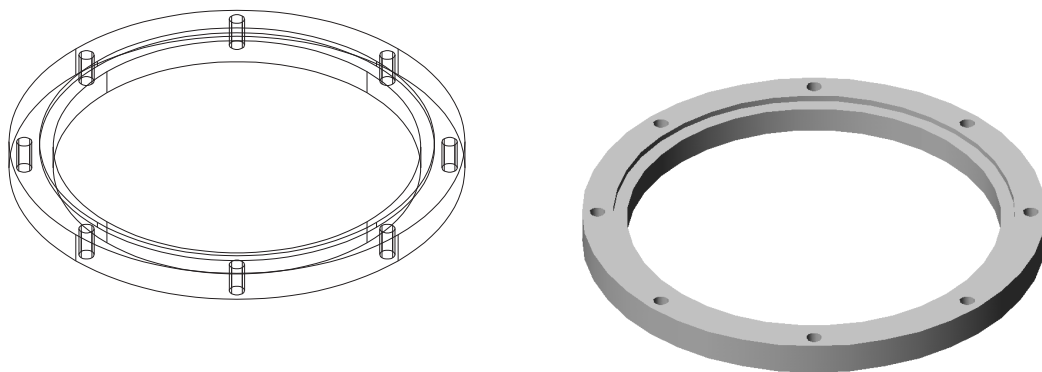


Figura 3.6: Perspectiva isométrica do anel de fechamento

3.1.1.4 Tampa Superior do Reator

A tampa superior do reator apresenta furos para a passagem e fixação dos eletrodos de corrente, para a entrada dos gases na câmara e para a conexão do medidor pirani. Suas dimensões são mostradas na Figura 3.7.

A perspectiva mostrada na Figura 3.8 mostra o rebaixo para o anel de vedação e fornece uma idéia melhor da geometria da tampa superior.

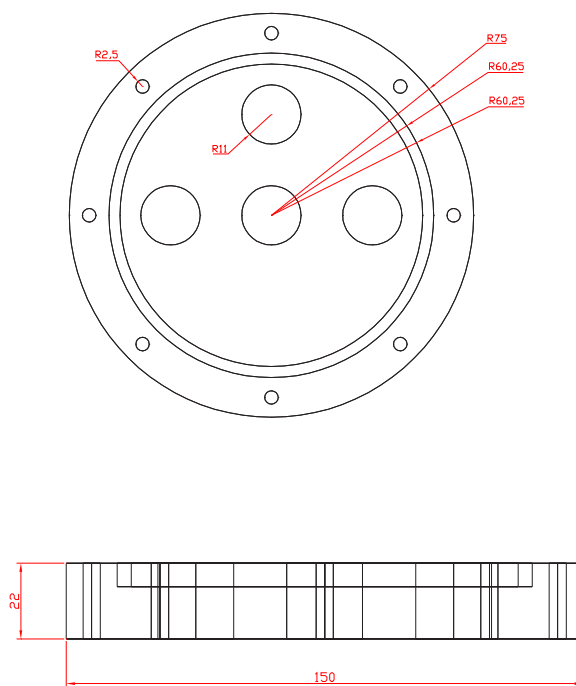


Figura 3.7: Dimensões da tampa superior do reator

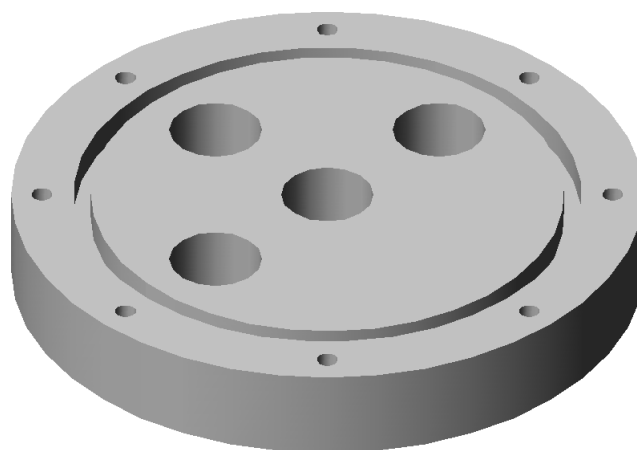


Figura 3.8: Perspectiva da tampa superior

3.1.2 Cálculo da Quantidade de Carbono

Para determinação da quantidade de carbono (em porcentagem) injetada no reator, leva-se em conta a pressão de vapor do etanol e os fluxos dos gases. O esquema do fluxo dos gases que entram e saem do borbulhador está ilustrado na Figura 3.13.

Nas equações a seguir é preciso considerar que o fluxo do gás que entra no borbulhador (Φ_0) é praticamente o mesmo que sai dele.

Assume-se que a área de evaporação de etanol, no interior do borbulhador, é grande o suficiente para manter uma taxa de evaporação de etanol tal que seja possível considerar uma situação de equilíbrio entre a quantidade de gás que entra no borbulhador e a quantidade que sai dele.

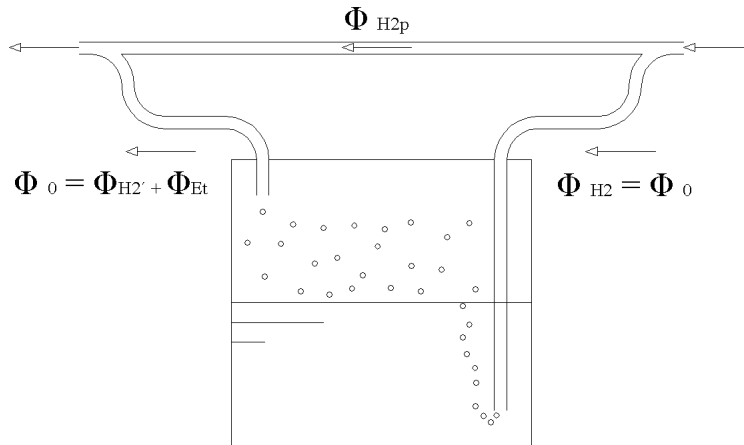


Figura 3.9: Esquema do fluxo de gases no borbulhador

Símbolos utilizados nas equações:

- Φ_{H2p} fluxo principal do gás hidrogênio.
- Φ_0 fluxo total do gás que entra e sai do borbulhador.
- Φ_{H2} fluxo do gás hidrogênio que entra no borbulhador.
- $\phi_{H2'}$ fluxo do gás hidrogênio que sai do borbulhador.
- Φ_{Et} fluxo do vapor de etanol que sai do borbulhador.
- P_0 Pressão dos gases no interior do borbulhador.
- P_{H2} Pressão do gás hidrogênio no interior do borbulhador.
- P_{Et} Pressão de vapor do etanol no interior do borbulhador.
- Q_{Et} Quantidade de carbono que entra no reator, em porcentagem.

Fluxo de gases que entram no borbulhador:

$$\Phi_0 = \Phi_{H_2} \quad (3.1)$$

Fluxo de gases que saem do borbulhador:

$$\Phi_0 = \Phi_{H'_2} + \Phi_{Et} \quad (3.2)$$

Ou seja,

$$\Phi_{H_2} = \Phi_{H'_2} + \Phi_{Et} \quad (3.3)$$

Considerando que o fluxo de gás que entra no borbulhador é igual ao fluxo de gás que sai dele (Equação 3.3), podemos considerar constante a pressão no interior do borbulhador. A pressão no borbulhador é a soma da pressão do hidrogênio com a pressão de vapor do etanol ¹.

$$P_0 = P_{H_2} + P_{Et} \quad (3.4)$$

As Equações 3.5 e 3.6 mostram as relações entre o fluxo do gás hidrogênio e o fluxo de etanol, respectivamente.

$$\frac{\Phi_{H'_2}}{\Phi_0} = \frac{P_{H_2}}{P_0} \quad (3.5)$$

$$\frac{\Phi_{Et}}{\Phi_0} = \frac{P_{Et}}{P_0} \quad (3.6)$$

A quantidade de carbono que entra no reator é dada pela razão entre o fluxo de etanol e o fluxo total dos gases, conforme mostra a Equação 3.8:

$$Q_{Et}(\%) = \frac{\Phi_{Et}}{\Phi_{Et} + \Phi_{H'_2} + \Phi_{H_{2p}}} \cdot 100 \quad (3.7)$$

$$Q_{Et}(\%) = \frac{\frac{P_{Et} \cdot \Phi_0}{P_0}}{\Phi_0 + \Phi_{H_{2p}}} \cdot 100 \quad (3.8)$$

Exemplo de cálculo da quantidade de etanol que entra na câmara, para a amostra

¹A pressão de vapor do etanol é dependente da temperatura em que o mesmo se encontra.

número 16, de acordo com os dados constantes na Tabela B.3, do Apêndice B:

$$Q_{Et}(\%) = \frac{\frac{1,66 \cdot 17,69}{81,37}}{17,69 + 138,96} \quad (3.9)$$

$$Q_{Et}(\%) = 0,23\% \quad (3.10)$$

No Apêndice B são mostrados os valores de quantidade de carbono para todas as deposições realizadas.

3.1.3 Válvulas

A primeira válvula de agulha é posicionada na saída do borbulhador, sendo responsável pela regulagem do fluxo de carbono para o reator. A relação entre o etanol (CH_3CH_2OH) e o hidrogênio está na ordem de 1 %. Assim sendo é preciso uma regulagem precisa, pois a falta de carbono no reator resultará em maior dificuldade e maior tempo para deposição do filme e, o excesso de carbono facilitará o depósito de grafite e carvão.

A pressão na entrada da válvula, conforme a Figura 3.10 (que corresponde à pressão na saída do borbulhador), deve estar na ordem de $5 \cdot 10^4$ Pa (0,5 bar), enquanto que na saída da válvula (pressão no reator), o valor é da ordem de $5 \cdot 10^3$ (0,05 bar). Outro parâmetro importante é o fluxo do gás. Este fica em torno de 0,018 sccm (*standard cubic centimeter per minute* - centímetro cúbico por minuto padrão).

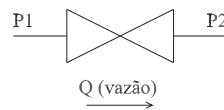


Figura 3.10: Indicação das pressões utilizadas na especificação

Com estes valores, além da temperatura de operação da válvula e do tipo de gás que fluirá através dela, encontra-se o Cv , que representa o Coeficiente de Vazão da válvula. Como cada válvula tem o próprio Cv , basta determinar o modelo da válvula nas tabelas do fabricante.

Para a especificação das válvulas de agulha utilizou-se a Equação 3.11, fornecida pelo fabricante [94].

Para o dimensionamento é necessário conhecer os seguintes parâmetros: pressão na

entrada e na saída da válvula, temperatura de trabalho da válvula, o tipo de gás e o fluxo pretendido do gás.

$$q = 0,471 \cdot N_2 \cdot C_v \cdot p_1 \cdot \sqrt{\frac{1}{G_g \cdot T_1}} \quad (3.11)$$

Onde:

- q vazão [sccm].
- N_2 constante para ajuste da unidade.
- C_v coeficiente de vazão.
- p_1 pressão na entrada da válvula [bar].
- G_g gravidade específica do hidrogênio.
- T_1 temperatura [Kelvin].

Substituindo na Equação 3.11 os valores especificados acima, temos:

$$0,018 = 0,471 \cdot 6950 \cdot C_v \cdot 0,5 \cdot \sqrt{\frac{1}{0,069 \cdot 297}} \quad (3.12)$$

$$C_v = 4,978530 \cdot 10^{-5} \quad (3.13)$$

Com o resultado (3.13), encontramos no catálogo do fabricante o modelo *SS-SS4-VH*. A Figura 3.11 mostra a válvula.



Figura 3.11: Válvula de agulha

Na Tabela 3.1 estão os valores utilizados na especificação das válvulas de agulha.

As válvulas de esfera não controlam fluxo apenas permitem ou não a passagem do gás. Portanto, não foram efetuados cálculos para seu dimensionamento. Um fator levado em consideração é que as válvulas deveriam, obrigatoriamente, serem apropriadas para operação em vácuo. Foram especificadas válvulas de 1", do fabricante *BOC Edwards*, com conexões tipo BSP.

Tabela 3.1: Exemplo de valores para dimensionamento das válvulas de agulha

Parâmetro	Valor
Pressão 1 (bar)	0,5
Pressão 2 (bar)	0,05
Temperatura (°C)	24
Gás	Hidrogênio
Fluxo (sccm*)	0,018
Coefficiente de Vazão - Cv	0,00005

* centímetro cúbico por minuto padrão.

3.1.4 Conexões

As conexões entre os tubos, mangueiras e válvulas são do tipo *polyflow*. Neste tipo de conexão passa-se a mangueira ou tubo por dentro da anilha da conexão e fixa-o no terminal. Com o aperto da anilha, a mangueira é firmemente presa à conexão. A maior parte das conexões entre mangueiras e válvulas ou acessórios das linhas de água e gás é deste tipo. Na Figura 3.12 podemos ver um exemplo deste tipo de conexão.

Figura 3.12: Conexão do tipo *polyflow*

3.1.5 Borbulhador

O borbulhador foi fabricado em vidro conforme dimensões mostradas na Figura 3.13.

Consiste em um reservatório de álcool, ou seja, a fonte de hidrocarboneto. O hidrogênio deve entrar pela parte inferior e arrastar o vapor do álcool até o reator, conforme pode ser visto em primeiro plano na Figura 3.14.

É importante que o borbulhador tenha uma grande área para o etanol poder vaporizar. A diferença de pressão entre a entrada e saída do borbulhador não pode ser muito alta para que o hidrogênio possa arrastar o vapor de etanol para dentro da câmara do reator.

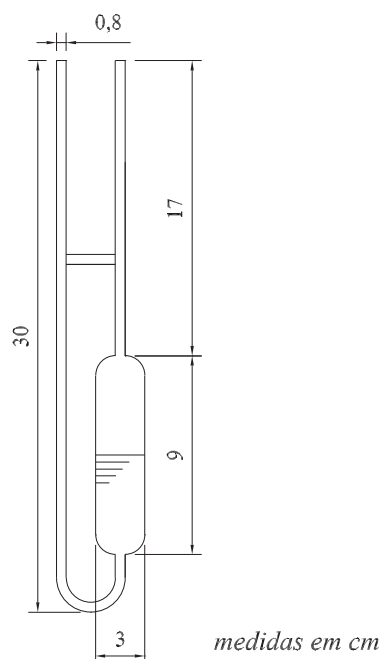


Figura 3.13: Dimensões do borbulhador



Figura 3.14: Fotografia do borbulhador

3.1.6 Rotômetros

São três os rotômetros utilizados no projeto. Um rotômetro para a linha principal de hidrogênio, um para a linha do etanol e outro para a futura linha do boro. Estes rotômetros trabalham com pressões diferenciais. São usados para controlar a vazão dos gases para dentro do reator. Possuem um indicador de vazão instantânea. Deste modo, é possível manter um fluxo constante dos gases para dentro do reator, condição essencial

Tabela 3.2: Tabela de conversão de fluxo

	U03227-08 SS	U32044-02 SS
Ar	150	65
Hidrogênio	208	32

para a deposição de filmes de diamante de boa qualidade.

Os rotômetros utilizados apresentam a escala indicadora para fluxo de ar. Portanto é necessário fazer uma conversão dos valores lidos na escala para o fluxo de hidrogênio. O fabricante dos rotômetros (*Cole Parmer Instrument Company*) fornece uma tabela de conversão para estes valores. O rotômetro da linha principal de hidrogênio é do modelo U03227-08 SS. Para a linha do etanol foi usado o modelo U32044-02 SS. A Tabela 3.2 mostra os valores de fundo de escala para os dois modelos de rotômetros utilizados.

3.1.7 Termopar

O termopar é um transdutor de temperatura. Existem no mercado vários tipos, dependendo da aplicação requerida. Neste projeto optou-se pelo termopar Tipo K (Cromel/Alumel) que possui uma faixa de temperatura de -200 à 1200 °C, o que cobre a temperatura do processo de deposição.

O termopar entra na câmara do reator através de uma abertura na sua base. Na ponta do termopar é inserido o porta-substrato. Assim, o termopar fica em contato direto com o substrato. A leitura do valor de tensão do termopar é feita através de um multímetro. Através de uma tabela de conversão tensão \rightarrow temperatura própria para o termopar tipo K [95], obtém-se a temperatura do substrato.

3.1.8 Porta-substrato

O porta-substrato serve de suporte ao substrato e ao termopar. Consiste em uma peça cilíndrica com um orifício passante, por onde o termopar é inserido, ficando em contato com o substrato. Também tem a função de dissipar o calor gerado pelo filamento, para que o substrato fique em uma temperatura adequada para o processo. A Figura 3.15 mostra as dimensões.

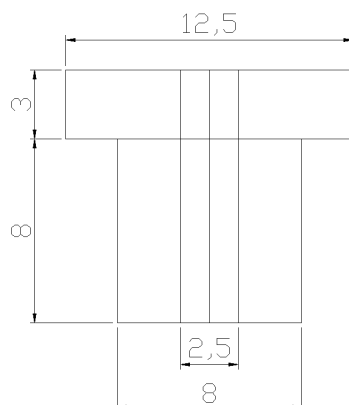


Figura 3.15: Dimensões do porta-substrato

3.1.9 Filamento

A conexão do filamento aos eletrodos exige atenção. O bom contato elétrico entre eles é fundamental para o sucesso do processo de deposição. A conexão do filamento é feita através de um parafuso na extremidade do eletrodo de corrente.

A conexão do filamento pode ser diretamente aos eletrodos ou pode ser através de um esticador, como pode ser visto nas Figuras 3.16 e 3.17.

Um fato importante a ser considerado é que o aquecimento do filamento provoca sua dilatação. É preciso prever algum meio de esticá-lo durante o processo, para impedir que ele toque o substrato. Quando o filamento é diretamente ligado aos eletrodos de corrente, consegue-se tracionar o filamento através de duas maneiras: a primeira é tracionando os eletrodos levemente, conforme ilustrado na Figura 3.18. À medida que o filamento se dilata, os próprios eletrodos se encarregam de esticá-lo. Outra maneira é fazer uma pequena mola em uma das extremidades do filamento, como mostrado na Figura 3.19. É essa mola que traciona o filamento quando ele começa a dilatar-se, mantendo-o esticado sobre o substrato.

Quando é utilizado o esticador, pode-se construir uma mola que irá tracionar o filamento à medida que ele sofre a dilatação, permanecendo esticado durante o processo, conforme ilustrado na Figura 3.20.

3.1.10 Sistema de Vácuo

Para fazer vácuo no sistema do reator, foi especificada uma bomba de vácuo, marca *Boc Edwards*, modelo RV5, que pode ser vista na Figura 3.21.

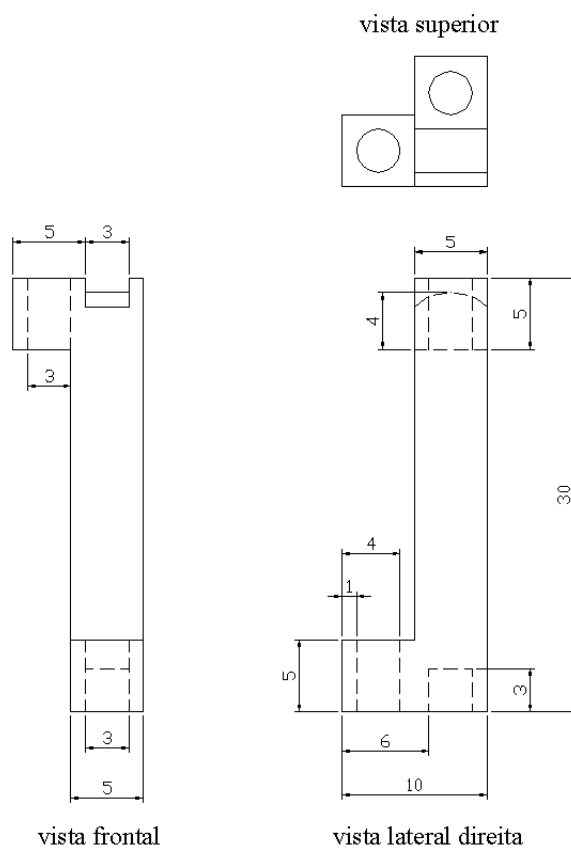


Figura 3.16: Dimensões do esticador de filamento

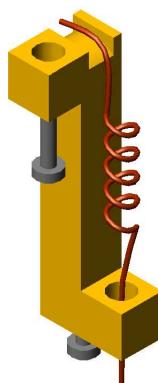


Figura 3.17: Perspectiva do esticador com o filamento

Após efetuar todas as conexões deve-se verificar cada uma delas, avaliando se há ou não um ponto de vazamento. Um medidor tipo Pirani conectado à tampa superior do reator fornece as medidas de pressão na câmara.

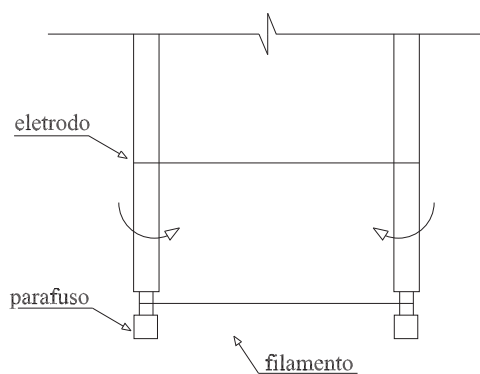


Figura 3.18: Esquema da conexão direta

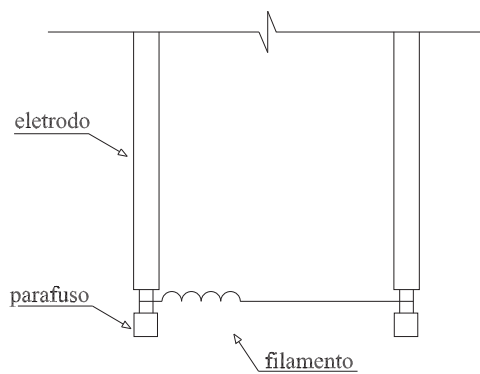


Figura 3.19: Esquema da conexão direta com mola

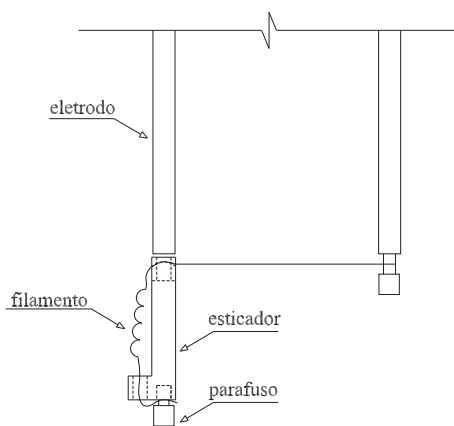


Figura 3.20: Esquema da conexão com esticador

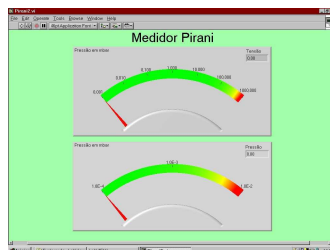
O princípio de funcionamento do medidor Pirani é a resistência elétrica de um filamento, que varia diretamente com sua temperatura. Quanto maior a pressão, maior a



Figura 3.21: Bomba de vácuo

dissipação térmica do filamento. Quando é feito vácuo no sistema, a dissipação térmica diminui e, conseqüentemente, a resistência elétrica do filamento aumenta. Um circuito elétrico detecta a mudança de resistência e, uma vez calibrado, o medidor Pirani pode relacionar esta resistência elétrica com a pressão do sistema.

A placa de aquisição de dados do *LabView* ligada ao pirani, mostrando na tela de um microcomputador um V.I. (*Virtual Instrument*) conforme Figura 3.22.

Figura 3.22: Tela do *LabView*

Na Figura 3.23, é mostrada a conexão do medidor Pirani à tampa superior do reator.

Para verificar a existência de vazamentos faz-se vácuo no sistema e borri-fa-se acetona nas conexões. Caso haja vazamento no ponto onde foi borri-fada a acetona, a pressão lida pelo pirani aumenta rapidamente. Deste modo é possível identificar o local exato do vazamento.



Figura 3.23: Conexão do medidor Pirani à tampa superior

3.1.11 Sistema Elétrico

A partir do quadro de distribuição geral de energia elétrica do laboratório, foi derivado um circuito monofásico para alimentação da fonte, com disjuntor de 50 A e cabos de alimentação com seção de 10 mm².

A fonte de energia é monofásica e é capaz de fornecer até 40 Amperes e 50 Volts, em corrente contínua. Esta fonte é responsável pela dissociação dos gases que entram no reator. Precisa ser relativamente estável, uma vez que variações na corrente elétrica podem provocar o rompimento do filamento, além de fazer variar a temperatura do filamento e do substrato, impedindo que a reação se processe de maneira adequada, como será explicado no Capítulo 4. A saída da fonte de energia é ligada aos dois eletrodos de corrente onde fica conectado o filamento de tungstênio.

A fonte de energia está ilustrada na Figura 3.24, juntamente com os instrumentos de medição: voltímetro e alicate amperímetro CC. Também é mostrado o medidor de temperatura que, conectado ao borbulhador, fornece a temperatura do etanol.

3.1.12 Linha de Hidrogênio

O hidrogênio necessário ao processo é suprido por um cilindro localizado no exterior do laboratório. O hidrogênio caracteriza-se por ser um gás mais leve do que o ar e por ser explosivo. Uma alta concentração deste gás é muito perigosa. A linha de hidrogênio consiste em uma tubulação de $\frac{1}{4}$ " de diâmetro, em aço-inox. Tem aproximadamente 10 metros de comprimento desde o reservatório até a eletroválvula da entrada do sistema. A



Figura 3.24: Fonte de energia

pressão de trabalho para este caso é de 3 kgf/cm^2 . Antes de entrar no reator, existe uma eletroválvula na tubulação. A eletroválvula consiste em uma válvula do tipo abre/fecha comandada através de sinal elétrico. Se há alimentação elétrica do sistema, a válvula permite a passagem do gás hidrogênio. Isto adiciona mais segurança à operação do reator, pois não haverá hidrogênio no seu interior caso não haja corrente elétrica circulando pelo filamento para dissociá-lo. Na parte inferior do reator existe a tomada de vácuo, por onde todos os gases envolvidos na reação de deposição do filme são retirados do reator e jogados para a atmosfera. A bomba de vácuo succiona estes gases e, através da linha de exaustão, são descartados para a atmosfera.

3.1.13 Refrigeração do Sistema

A linha de água foi implantada para permitir a refrigeração dos eletrodos por onde circula a corrente elétrica que passa pelo filamento. A fonte de alimentação elétrica do sistema está conectada a estes eletrodos e estes, ao filamento, conduzindo toda a corrente elétrica necessária para a dissociação dos gases envolvidos no processo de deposição do filme de diamante. A passagem da corrente elétrica faz com que a temperatura do filamento atinja valores da ordem de $2000 \text{ }^\circ\text{C}$. Por isso é necessário refrigerar os eletrodos. Na entrada da alimentação de água é ligado um pressostato. Sua função é desarmar toda a alimentação elétrica do sistema quando a pressão baixar de um certo limite estabelecido, pois isso indicaria uma falta de água. A água vem do reservatório e chega a uma válvula tipo borboleta. Uma válvula tipo agulha é ligada na tomada de água para a refrigeração dos eletrodos. A conexão do tubo de água aos eletrodos é do tipo *poliflow*. A água circula pelo interior dos eletrodos, circulando primeiramente por um e depois por outro, retirando o calor gerado pela passagem da corrente elétrica pelo filamento. Após, a água é encaminhada ao sistema de esgoto do laboratório.

3.1.14 Sistema de Segurança

A proteção de todo o sistema do reator está centralizada no contator do painel elétrico. Ao contator estão ligados os dois botões de parada de emergência, um localizado no próprio painel elétrico e outro no exterior do laboratório. Também estão ligados ao contator uma eletroválvula do gás hidrogênio e um pressostato da rede de refrigeração. A eletroválvula da rede de gás permite a passagem do hidrogênio somente se o sistema estiver energizado, evitando assim, em caso de uma emergência, que o gás continue fluindo para dentro da câmara do reator. O pressostato irá desenergizar o contator e, conseqüentemente, todo o sistema elétrico quando a pressão da água de refrigeração estiver abaixo do seu *set point*, indicando que falta água para refrigerar o sistema.

3.2 Construção do Reator HFCVD

A primeira parte do projeto envolveu a criação de uma base para suportar toda a estrutura de cabos, mangueiras, válvulas, instrumentos e o reator. Decidiu-se por uma estrutura em alumínio, cujas dimensões são mostradas na Figura 3.25, enquanto que a Figura 3.26 mostra uma perspectiva dessa estrutura. O orifício à direita é para acomodar o reator, pois na base inferior do mesmo está a entrada para o termopar que irá monitorar a temperatura do substrato. Os orifícios do lado esquerdo dessas figuras são para a passagem dos tubos que interligam os instrumentos e válvulas do sistema.

Um painel frontal, em chapa de aço galvanizado, com 2,5 mm de espessura foi projetado para acomodar os instrumentos, a tubulação e as válvulas. A fixação do painel à estrutura foi feita através de parafusos.

As furações do painel frontal são mostradas na Figura 3.27. A disposição das válvulas e instrumentos é mostrada na Figura 3.28 e na Tabela 3.3.

Após a montagem do painel frontal na estrutura, fixou-se os instrumentos e válvulas no mesmo. O painel frontal da estrutura é visto na Figura 3.29.

A etapa seguinte foi a conexão das válvulas e instrumentos através de tubos plásticos de 5 mm de diâmetro.

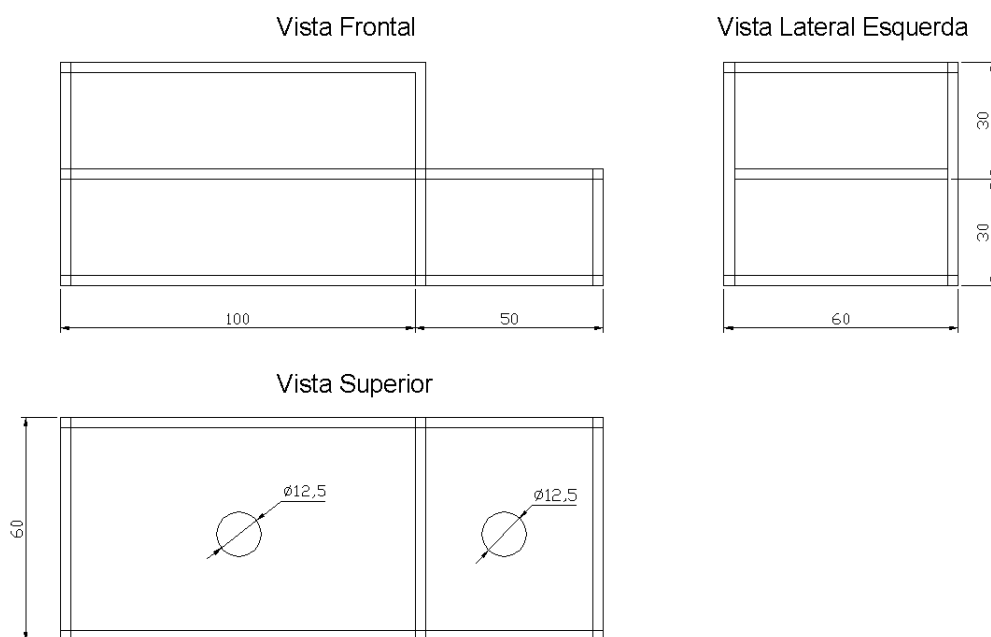


Figura 3.25: Vistas ortogonais da estrutura para a montagem do reator

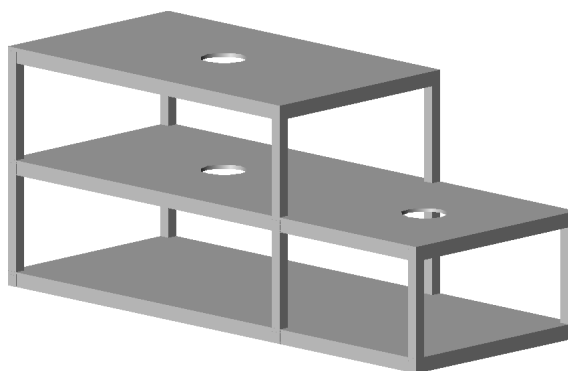


Figura 3.26: Perspectiva da estrutura para a montagem do reator

3.2.1 Alterações no Projeto

Algumas modificações no projeto foram efetuadas por ocasião da montagem do reator.

Os eletrodos de corrente inicialmente eram totalmente feitos em aço-inox. A cada processo de deposição verificava-se que as pontas dos eletrodos, que ficam em contato com o filamento, eram recobertas com uma espessa camada de carbono, ou seja, o eletrodo estava desviando o carbono da reação, reduzindo o carbono disponível para

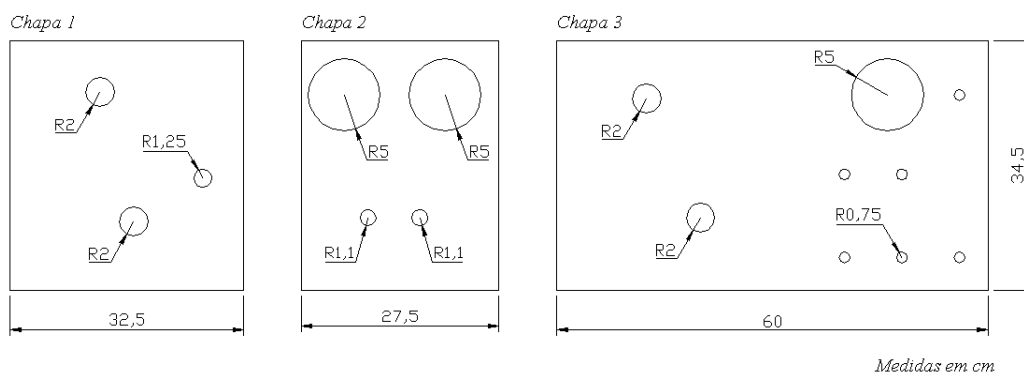


Figura 3.27: Dimensões do painel frontal

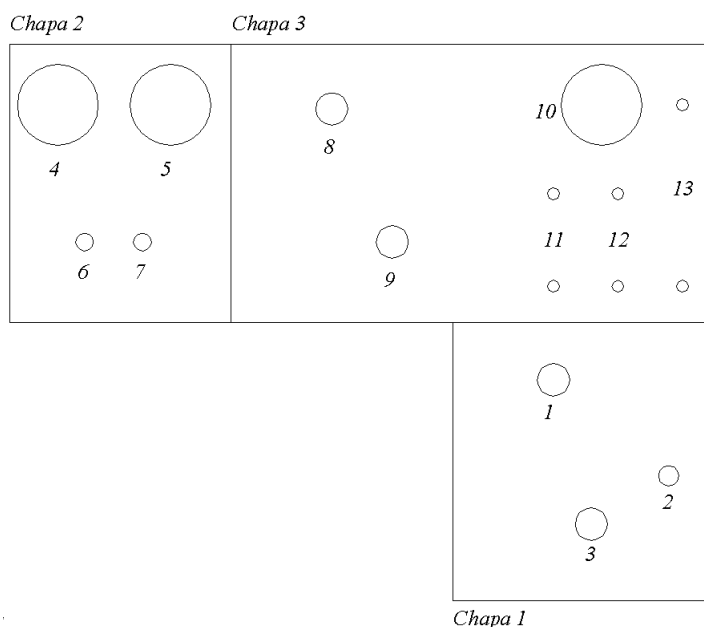


Figura 3.28: Disposição dos equipamentos no painel frontal

formar o filme de diamante sobre o substrato. O motivo disso é que o ferro absorve, nesta temperatura, o carbono. Para solucionar o problema, as pontas de aço-inox dos eletrodos foram substituídas por ponteiros de cobre. O cobre não reage de maneira igual ao aço com o carbono e suporta as temperaturas do processo.

Outra peça substituída foi o porta-substrato. Inicialmente também construído em aço-inox, durante as deposições ficava recoberto com uma camada de carbono. Foi substituído por uma peça de cobre. Todavia, esta não suportou a temperatura de um dos processos de deposição e fundiu. Foi construído outro porta-substrato, em aço-inóx,

Tabela 3.3: Disposição das válvulas e instrumentos no painel

Número	Equipamento	Localização
1	Válvula de esfera	Fluxo principal de Hidrogênio
2	Válvula de agulha	Saída da câmara
3	Válvula de esfera	Saída da câmara
4	Vacuômetro	Pressão na linha do boro
5	Vacuômetro	Pressão na linha do etanol
6	Válvula agulha	Linha do boro
7	Válvula agulha	Linha do etanol
8	Válvula de esfera	Saída do borbulhador
9	Válvula de esfera	Entrada do borbulhador
10	Vacuômetro	Pressão na câmara
11	Rotâmetro	Linha do boro
12	Rotâmetro	Linha do etanol
13	Rotâmetro	Linha principal

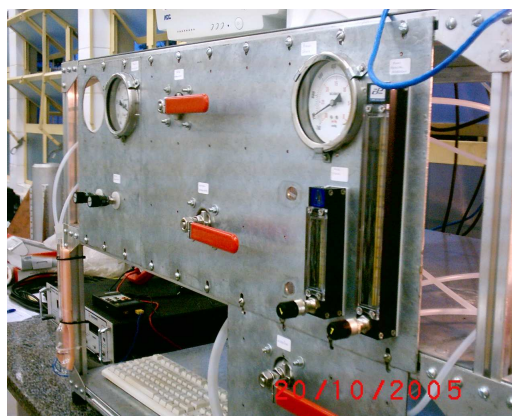


Figura 3.29: Painel frontal com instrumentos

de formato cilíndrico, com comprimento de 63 mm e diâmetro de 19 mm, com um furo passante de 2,5 mm de diâmetro onde fica alojado o termopar. O maior comprimento do porta-substrato permitiu melhor dissipação do calor, fazendo diminuir a temperatura do substrato. Antes dos processos de deposição borrifava-se a solução adiantada, utilizada para polimento, neste porta-substrato. Desta forma houve redução na formação de depósitos de carbono nesta peça.

O fechamento e abertura da câmara (tampa superior) inicialmente era feito através de 8 parafusos com cabeça tipo *allen*. Isso tornava essa operação muito lenta, pois além

de exigir o uso de uma chave tipo *allen*, eram 8 os parafusos. Assim, foi adaptada uma conexão tipo borboleta em 4 parafusos e as operações de abertura e fechamento passaram a ser feitas sem uso de ferramentas.

3.3 Operação do Reator HFCVD

3.3.1 Procedimentos para Ligar o Sistema

Liga-se a bomba de vácuo para que a pressão interna do reator atinja os níveis desejados para a deposição do filme, em torno de 5332 Pa (40 mmHg). A válvula principal de controle da vazão (de esfera) pode ser fechada e permanece aberta somente a válvula de agulha.

Abre-se a válvula principal do fluxo de hidrogênio. Abre-se totalmente o rotâmetro principal, deixando a pressão na câmara do reator estabilizar-se. Fecha-se o rotâmetro, deixando uma vazão de 150 sccm (centímetro cúbico padrão por minuto).

Como a câmara do reator está sob vácuo, pode-se ligar a fonte de energia elétrica, fazendo passar corrente elétrica pelo filamento. Isso não pode ser feito sob pressão atmosférica pois romperia o filamento de tungstênio.

As temperaturas do filamento e do substrato estão relacionadas com a intensidade da corrente. O aumento de corrente deve ser gradativo, caso contrário, rompe-se o filamento. Com o aumento da temperatura a graxa usada para prender o substrato ao porta-substrato começa a vaporizar. É necessário abrir a válvula de saída do reator para permitir a rápida retirada deste vapores indesejáveis, pois podem introduzir impurezas tanto no filamento quanto no substrato.

Quando a temperatura atingir o valor ideal, pode-se liberar a entrada de carbono no reator. Como a deposição do diamante ocorre em condições específicas, é preciso que temperatura e pressão sejam monitoradas, caso contrário a deposição é de grafite ou outras formas, como DLC.

Para introduzir o carbono no sistema, abre-se a válvula de saída do borbulhador, com cuidado para estabilizar a pressão. Após, abre-se a válvula de entrada do borbulhador e libera-se o fluxo de hidrogênio através do rotâmetro da linha de carbono. O hidrogênio, passando através do borbulhador, arrasta consigo vapor do álcool do borbulhador, transportando-o para dentro da câmara do reator.

3.3.2 Procedimentos de Operação do Reator

A qualidade dos filmes de diamante está diretamente relacionada com os parâmetros de deposição dos mesmos: temperatura do filamento, temperatura do substrato, pressão na câmara, fluxo de gases e quantidade de carbono no fluxo total de gases.

Durante o processo de deposição, ocorrem variações no nível de corrente fornecido pela fonte e na pressão interna da câmara do reator. Isso ocorre pela variação da resistência elétrica do filamento ao longo do seu aquecimento e carbonização. Por isso é preciso acompanhar o processo para correções da corrente. A pressão varia em função da variação do fluxo de gases para dentro do reator.

Pelo fato de não dispormos de um pirômetro ótico para monitorar a temperatura do filamento, apenas a temperatura do substrato foi monitorada, através do termopar tipo K. Os terminais deste termopar são conectados a um multímetro que mede a tensão gerada. Através da tabela de conversão de tensão em temperatura do termopar, encontra-se a temperatura do substrato. Assim, se a temperatura do substrato aumenta, é preciso diminuir a corrente elétrica que circula pelo filamento. Caso contrário, com a temperatura abaixo do estabelecido, aumenta-se a corrente.

A pressão na câmara está relacionada com a abertura da válvula de controle na saída dos gases do reator e com o fluxo dos gases para dentro da câmara, que é composta pelo fluxo principal de hidrogênio e o fluxo de carbono. Para aumentar a pressão na câmara pode-se fechar a válvula na saída do reator ou aumentar o fluxo de gases para dentro dele.

O controle do fluxo principal de hidrogênio é feito pelo rotâmetro principal. Basta aumentar ou diminuir o fluxo conforme a necessidade.

A quantidade de carbono que vai para a reação é determinada pela pressão na linha do carbono, que é controlada pelo rotâmetro e pela válvula da linha de carbono.

3.3.3 Procedimentos para Desligar o Sistema

Para finalizar o processo é preciso, primeiro, desligar a linha do carbono. Para isso, fecha-se, na seqüência, a válvula de saída do borbulhador, a válvula de entrada do borbulhador e o rotâmetro desta linha. É preciso interromper o fluxo de carbono para dentro do reator antes de diminuir a corrente para que não seja depositada a grafite.

Aumenta-se o fluxo de hidrogênio principal para que haja a remoção das impurezas e para que ocorra a passivação do filme de diamante: os átomos de carbono que não completaram a última camada de valência ligando-se a outros átomos de carbono, irão unir-se a átomos de hidrogênio.

A redução da corrente é feita de modo gradativo, para que a variação de temperatura no filamento não o danifique, podendo ser utilizado na próxima deposição.

Capítulo 4

Produção e Caracterização dos Filmes

4.1 Produção de Filmes de Diamante

No processo de deposição de filmes de diamante, é importante determinar e controlar os parâmetros envolvidos. Com a determinação dos parâmetros, ficam definidas as condições em que há o crescimento de filmes de diamante, enquanto que o controle destes parâmetros impede, por exemplo, defeitos no cristal formado. Estes parâmetros são: a pressão dos gases que entram no reator, a composição destes gases, a temperatura do filamento e a temperatura do substrato. Também deve-se monitorar a temperatura do etanol, uma vez que a pressão de vapor do mesmo é função de sua temperatura. Isso é importante para determinação da porcentagem de carbono que entra no reator.

A cada processo de deposição deve-se limpar o reator para a retirada do carbono depositado nas paredes da câmara, no porta-substrato e nos eletrodos de corrente. Estas impurezas podem contaminar o filme, além de influenciar no processo de deposição.

4.1.1 Preparação do substrato

A primeira etapa da preparação do substrato envolve a sua limpeza através de banho em acetona, para remoção de impurezas. Foram realizadas dezenove deposições em substrato de silício e duas deposições em substrato de titânio.

Quanto à sementeira da amostra, foram crescidos filmes sem sementeira, com sementeira através de pó de tungstênio com grânulo da ordem de $12\ \mu\text{m}$ e com sementeira através de uma solução líquida adiamantada com grânulo da ordem de $1\ \mu\text{m}$, utilizada

para polimento de superfícies.

Após a limpeza e semeadura, coloca-se um pouco de graxa à base de bissulfeto de molibdênio na superfície inferior da amostra. Esta graxa é condutora de calor, facilitando a troca térmica entre o substrato e o termopar. Além disso, ela confere aderência do substrato ao porta-substrato. Por fim, o porta-substrato é encaixado no tubo de aço-inox onde está o termopar.

4.1.2 Preparação do filamento

O filamento pode variar quanto à forma de conexão ao eletrodo, quanto à sua espessura e quanto ao seu formato.

A conexão ao eletrodo pode ser direta ou através de um esticador que foi desenvolvido para que o filamento permaneça esticado durante a deposição. O formato do filamento, ou seja, liso ou com mola esticadora também influencia no processo.

A espessura do filamento irá influenciar na corrente elétrica e na temperatura gerada. Nas deposições foram utilizados filamentos com diâmetros de 0,38 mm, 0,27 mm e 0,17 mm.

Na Figura 4.1 pode-se observar a conexão direta do filamento aos eletrodos de corrente. O filamento é de 0,38 mm de diâmetro e possui uma mola esticadora em uma das extremidades. Pode-se observar, também, o difusor, por onde os gases entram na câmara, o substrato e o porta substrato, logo abaixo do filamento.



Figura 4.1: Filamento de 0,38 mm de diâmetro, com mola esticadora

4.1.3 Deposição de filmes de diamante

Com o substrato e o porta-substrato no interior da câmara, fecha-se a tampa superior do reator e o processo de deposição pode ser iniciado. Os procedimentos para ligar,

operar e desligar o reator foram descritos na Seção 3.3. A Figura 4.2 mostra o reator em funcionamento.

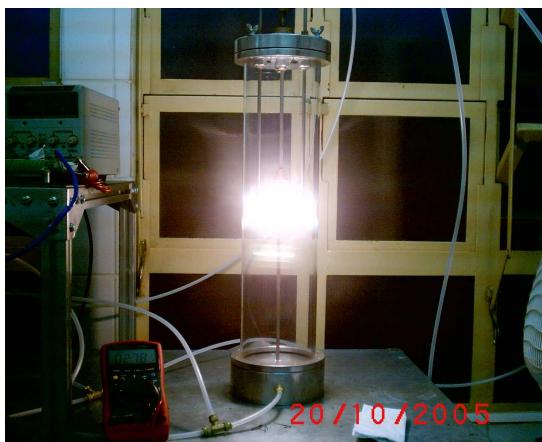


Figura 4.2: Reator em funcionamento

No total foram realizadas 21 deposições de filmes de diamante. As amostras de números 1 à 5 foram depositadas sobre substrato de silício e não passaram pelo processo de sementeira. As amostras 6 à 14 foram depositadas sobre substrato de silício e a sementeira foi realizada com pó de tungstênio com granulometria da ordem de 12 micra. As amostras de números 15 a 19 foram depositadas sobre substrato de silício e a sementeira foi realizada com uma solução adiamantada com granulometria da ordem de 1 micra. As amostras número 20 e 21 foram depositadas em substrato de titânio puro e a sementeira também foi realizada com a solução adiamantada com granulometria da ordem de 1 micra.

Quanto à faixa de temperatura do substrato, esta variou desde 632 °C até 887 °C, sendo que os melhores filmes foram obtidos com temperaturas entre 640 °C e 690 °C.

As deposições foram efetuadas em substratos com área variando desde 0,8 cm² até 2,34 cm². O fechamento total do filme foi conseguido apenas nas amostras de número 16 a 21, pelo fato de que estas amostras passaram pela sementeira com a solução adiamantada, o tempo de crescimento e a temperaturas foram apropriadas para que isso ocorresse.

A quantidade de carbono injetada na câmara é um fator importante no crescimento dos filmes de diamante, por isso os fluxos de etanol e hidrogênio também sofreram variações afim de que fossem determinadas suas influências no crescimento e qualidade dos filmes. Para o etanol, valores desde 7 sccm até 20 sccm foram testados, enquanto que para o hidrogênio os valores ficaram em torno de 130 sccm até 190 sccm. Os melhores filmes foram obtidos com um fluxo de etanol em torno de 17 sccm, com um fluxo de hidrogênio

de 131 sccm.

Foram utilizados filamentos de 0,38 mm de diâmetro para a deposição das amostras de números 1 à 7. Para as amostras número 8 e 9 foram utilizados filamentos de 0,17 mm de diâmetro. Estes filamentos, por terem uma pequena espessura, constantemente rompiam ainda no início do processo de elevação da corrente. O filamento de 0,27 mm de diâmetro foi utilizado nas amostras de números 10 à 21, justamente onde foram obtidos os melhores filmes.

Durante o processo de deposição foram efetuadas as leituras das variáveis envolvidas no processo com a finalidade de, após feita a caracterização do filme, estabelecer os parâmetros de deposição para este reator. No Apêndice B são apresentadas as tabelas com os dados de todas as deposições.

Ao final do processo de deposição do filme de diamante, a câmara é despressurizada e aberta para a retirada da amostra. Faz-se a limpeza da amostra e do reator com acetona, deixando-o pronto para o próximo processo de crescimento.

4.2 Caracterização de Filmes de Diamante

Os filmes depositados podem ser identificados pelas seguintes propriedades: uma morfologia cristalina, analisada por microscopia óptica e Espectro Raman típico para diamantes cristalinos [4].

4.2.1 Espectroscopia Raman

Uma técnica bastante utilizada para determinar a qualidade dos filmes depositados é a Espectroscopia Raman. Segundo Willard [96] quando uma radiação monocromática é espalhada pelas moléculas, observa-se que uma pequena fração da radiação possui uma frequência diferente da radiação incidente. Isto é conhecido como efeito Raman. O efeito Raman é um método importante para identificar estruturas moleculares e ligações químicas e para análise quantitativa de misturas complexas.

A Espectroscopia Raman é a mais utilizada para caracterização de filmes de diamante pois identifica diferentes fases do carbono, como o diamante, o diamante nano-cristalino, grafite, carbono amorfo, DLC (Diamond Like Carbon) e carbono hidrogenado depositados. Além disso, a Espectroscopia Raman fornece informações sobre o tamanho dos cristais, tensões mecânicas e estrutura do material [97].

A frequência da radiação eletromagnética é expressa em *wavenumber*, número de onda

por centímetros (cm^{-1}). A Espectroscopia Raman revela para o diamante um pico de onda típico em 1330 cm^{-1} . Assim, se o pico aparecer neste número de onda, significa que o material é o diamante. Na verdade, a espectroscopia Raman identifica as ligações sp^2 e sp^3 , ligações entre átomos de carbono que formam a grafite e o diamante, respectivamente. Para a grafite o pico no espectro Raman ocorre entre 1500 e 1600 cm^{-1} . Assim, é possível avaliar se o filme depositado é composto preferencialmente por diamante ou pela grafite.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nesta análise a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um feixe fino de elétrons. O feixe de elétrons incide sobre a superfície da amostra e ocorre a emissão de radiações como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos etc. Estas radiações fornecem as informações de, por exemplo, topografia da superfície, composição e cristalografia da amostra.

Na microscopia eletrônica de varredura as imagens são formadas pelos elétrons secundários e os elétrons retroespalhados. O feixe de elétrons primários varre a amostra e altera os sinais de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra, resultando em imagens de alta resolução. Os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição [98].

4.2.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva - EDS

Atualmente quase todos os microscópios eletrônicos de varredura são equipados com detectores de raios-X, e a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDS - *Energy-Dispersive Spectroscopy*).

Segundo Maliska [98], a microanálise é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com até $1\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra. A análise dos raios-X emitidos pela amostra fornece informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons.

Capítulo 5

Resultados

5.1 Caracterização dos Filmes de Diamante

Para caracterização das amostras depositadas foram realizadas a Microscopia Eletrônica de Varredura e a Espectroscopia Raman. Dos 21 filmes de diamante depositados, apenas os filmes de números 6, 7, 10, 16, 17, 18, 19, 20 e 21 resultaram em deposição de diamante. As amostras 6, 7 e 10 receberam um pré tratamento que consistia na sementeira com pó de tungstênio. Nestas amostras, cresceram pequenos núcleos de diamante. As amostras restantes foram sementeiras com uma solução contendo pó de diamante, que ocasionou uma melhora significativa no processo de nucleação, permitindo que os filmes coalescem em poucas horas (de 4 a 8 horas). A cada deposição algum parâmetro de deposição era alterado, afim de identificar a influência dos parâmetros na qualidade do filme. As amostras números 20 e 21, depositadas em substrato de titânio, também foram analisadas através da Espectroscopia por Energia Dispersiva.

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias mostradas neste capítulo foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise, da Universidade Estadual de Londrina.

As Figuras 5.1 a 5.18 mostram micrografias das amostras 6, 7, 8, 9, 10, 16, 19, 20 e 21.

São apresentadas as imagens de alguns dos filmes obtidos. As amostras números 16, 19, 20 e 21 fecharam totalmente a área da superfície do substrato (coalesceram).

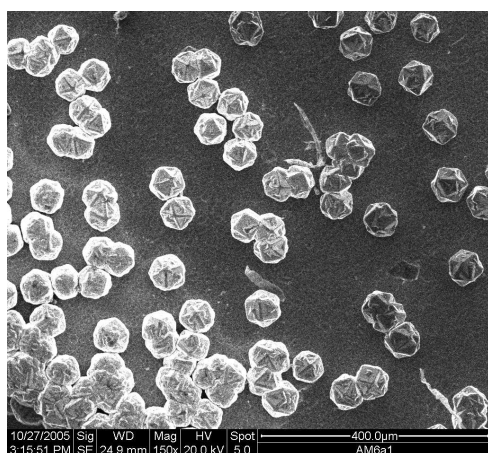


Figura 5.1: Amostra 6 - x150

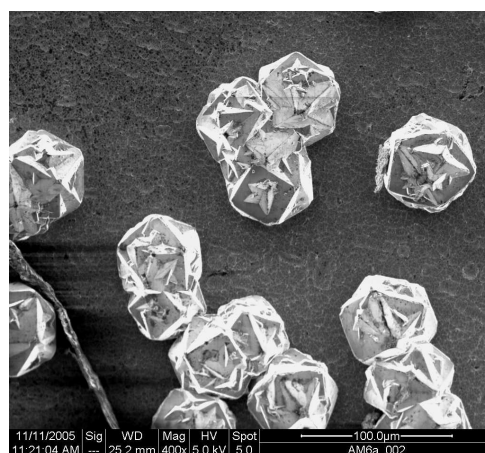


Figura 5.2: Amostra 6 - x400

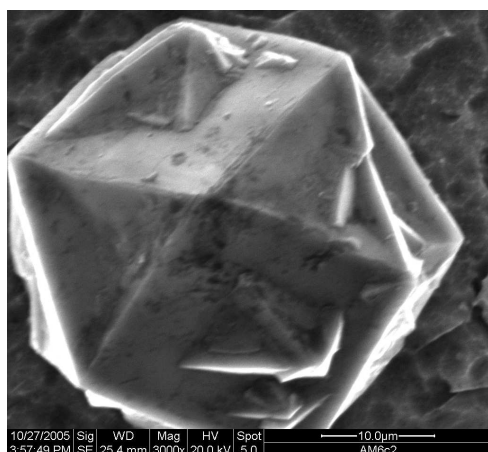


Figura 5.3: Amostra 6 - x3000

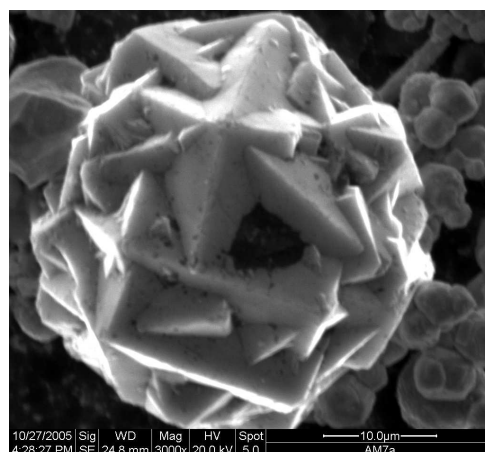


Figura 5.4: Amostra 7 - x3000

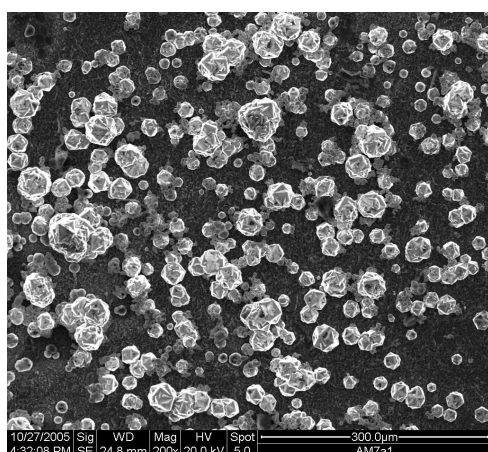


Figura 5.5: Amostra 7 - x200

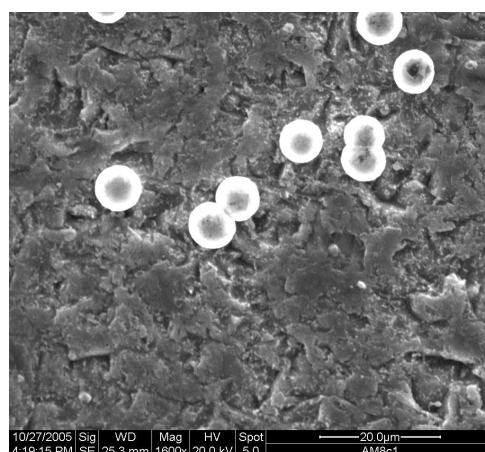


Figura 5.6: Amostra 8 - x1600

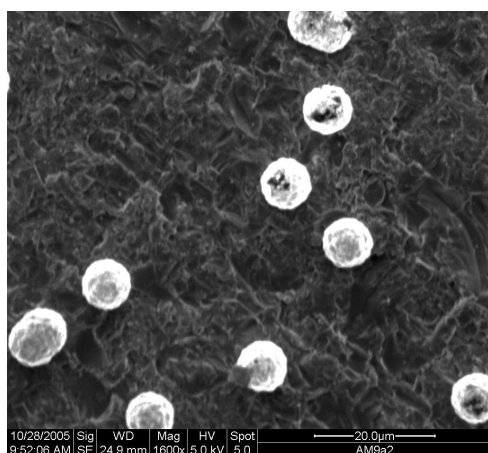


Figura 5.7: Amostra 9 - x1600

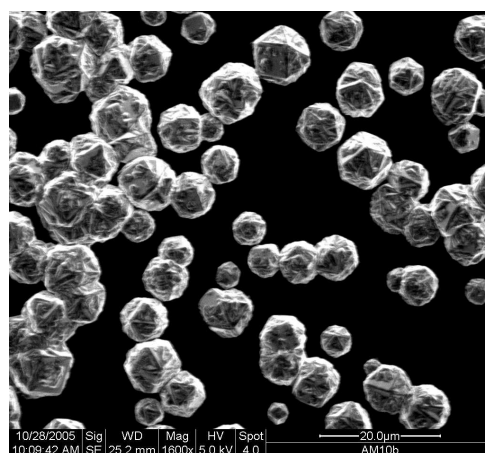


Figura 5.8: Amostra 10 - x1600

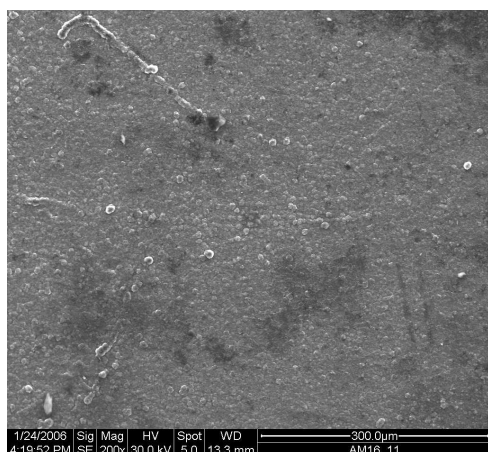


Figura 5.9: Amostra 16 - x200

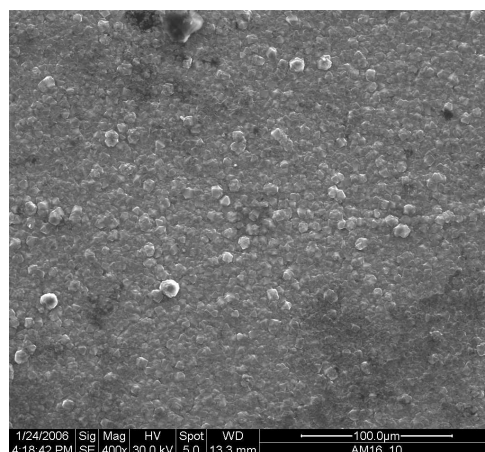


Figura 5.10: Amostra 16 - x400

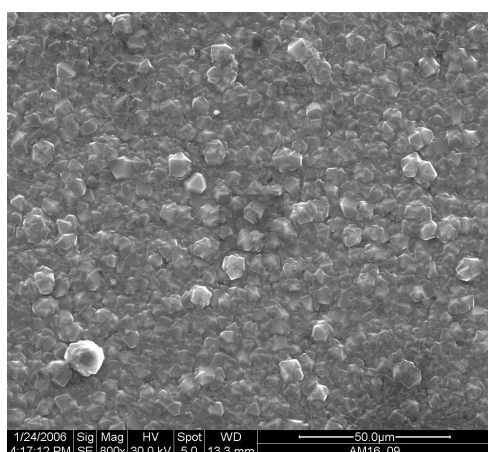


Figura 5.11: Amostra 16 - x800

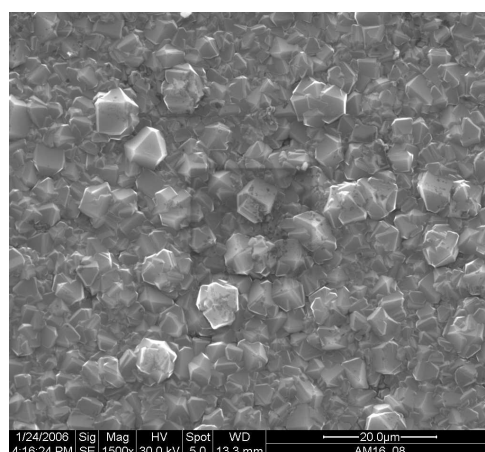


Figura 5.12: Amostra 16 - x1500

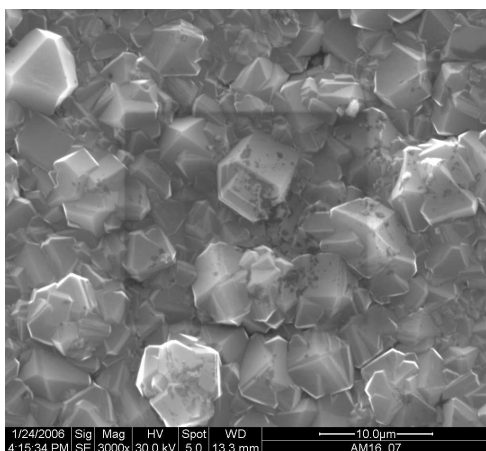


Figura 5.13: Amostra 16 - x3000

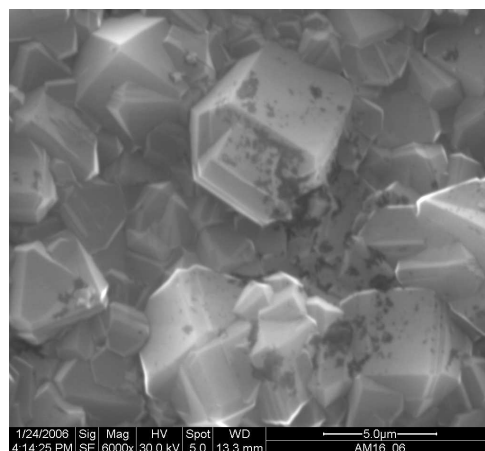


Figura 5.14: Amostra 16 - x6000

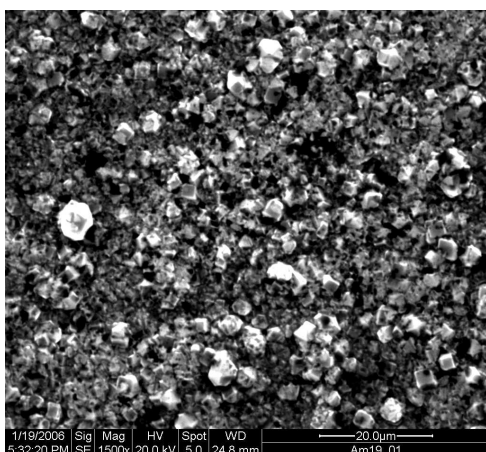


Figura 5.15: Amostra 19 - x1500

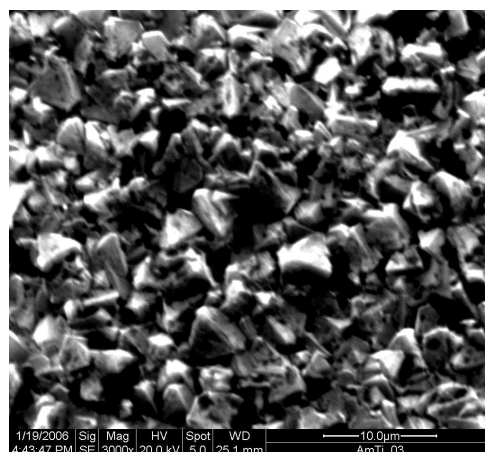


Figura 5.16: Amostra 20 - x3000

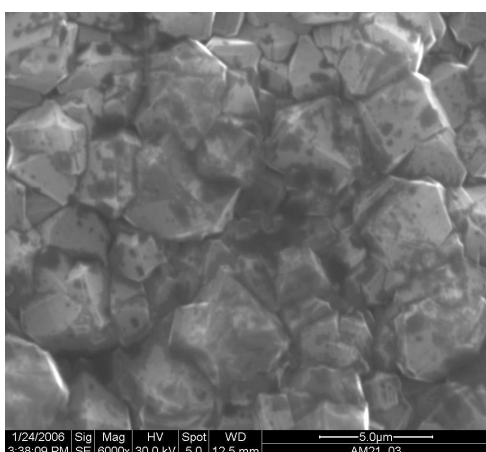


Figura 5.17: Amostra 21 - x6000

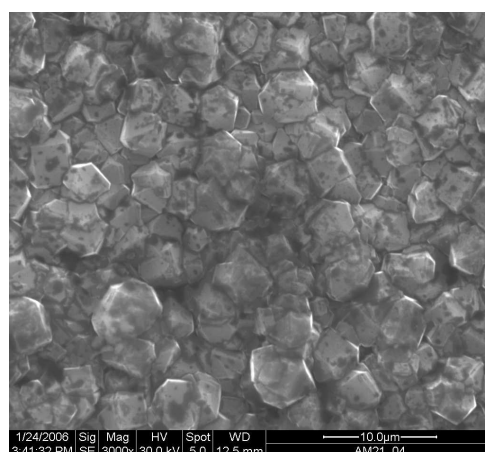


Figura 5.18: Amostra 21 - x3000

O período de crescimento para as amostras 16, 20 e 21 foi de 8 horas, conforme dados da Tabela B3. Para a amostra de número 19 este período foi de 4 horas. Nas amostras números 6, 7 e 10 observa-se apenas alguns poucos núcleos de diamante concentrados nas bordas do substrato. A semeadura com o pó de diamante foi o fator fundamental para que a coalescência ocorresse.

As imagens das amostras números 8 e 9 revelam pequenas esferas não facetadas e esparsas sobre o substrato que, possivelmente, correspondem ao início da nucleação.

As amostras 16, 19, 20 e 21 mostram filmes de diamante coalescidos. As amostras 20 e 21 foram crescidas sobre substratos de titânio puro com 0,89 mm de espessura. As amostras restantes foram crescidas sobre substratos de silício. As amostras coalescidas possuem um recobrimento bastante homogêneo, indicando que as condições de crescimento eram aproximadamente as mesmas por toda a área do substrato. Isto pode ser verificado através da seqüência de micrografias para a amostra 16, apresentadas pelas Figuras 5.9 a 5.14.

A temperatura de deposição destas amostras, indicada pelo termopar instalado na face anterior das mesmas, era de aproximadamente 650 °C.

Durante o processo de deposição das amostras 20 e 21 (substratos de titânio) foi observada a formação de uma curvatura no substrato. Com este dado podemos inferir que a temperatura do substrato era significativamente maior que a mostrada pelo termopar, pois o titânio torna-se plástico a temperaturas superiores a 900 °C.

5.1.2 Espectroscopia por Energia Dispersiva - EDS

Foram analisadas as amostras números 20 e 21, depositadas em substratos de titânio puro. O EDS foi efetuado nas duas superfícies da amostra, ou seja, no filme depositado e no substrato de titânio. A Figura 5.19 mostra a superfície do substrato de titânio, enquanto que a Figura 5.20 mostra o resultado da análise EDS dessa superfície. Pode-se observar que o titânio é o único material detectado no substrato.

5.1.2.1 Amostra 20

Nas Figuras 5.21 e 5.22, são mostrados os resultados da Espectroscopia por Energia Dispersiva relativos à duas regiões distintas do substrato de titânio da amostra número 20, analisado no lado oposto à deposição do filme de diamante. O pico maior refere-se ao substrato de titânio. Observa-se a presença de carbono, alumínio, enxofre, cálcio e oxigênio. Provavelmente o carbono e o oxigênio são provenientes do etanol, enquanto

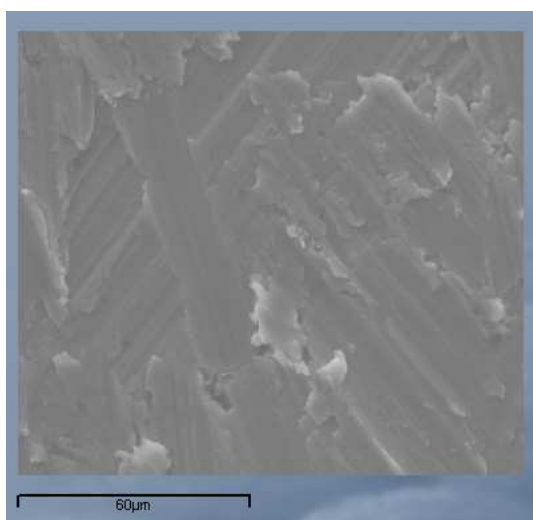


Figura 5.19: Superfície do substrato de titânio

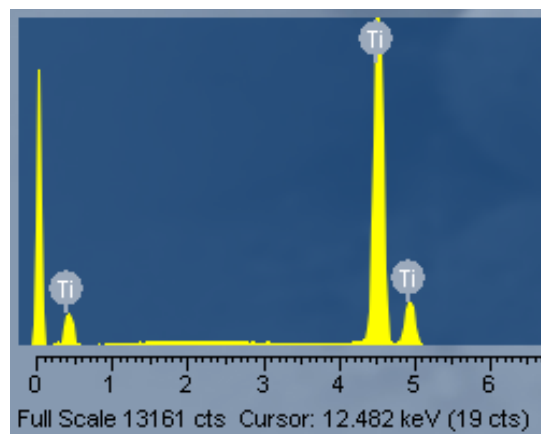


Figura 5.20: Espectro do substrato de titânio

que os demais elementos detectados podem fazer parte da composição da graxa térmica utilizada para a fixação do substrato ao termopar. As Figuras 5.23 e 5.24 mostram o

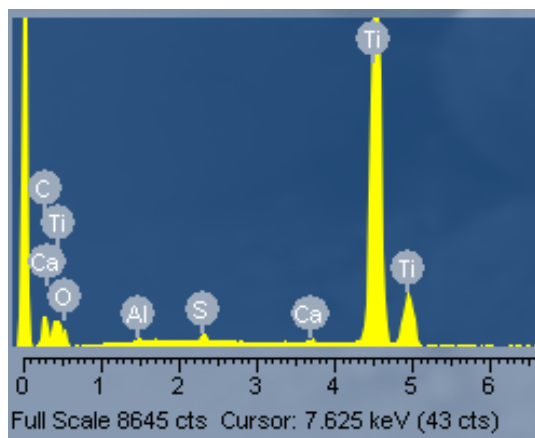


Figura 5.21: Espectro do substrato de titânio da amostra 20

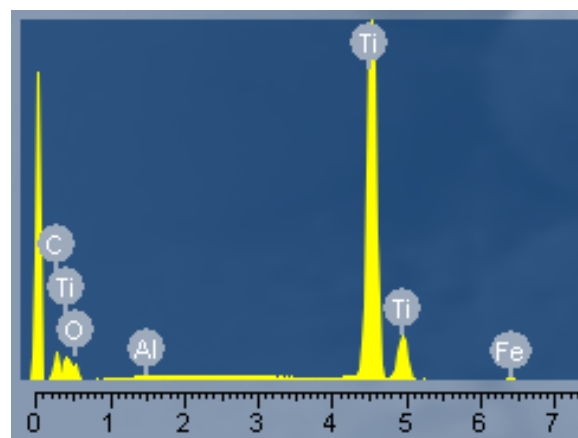


Figura 5.22: Espectro do substrato de titânio da amostra 20

EDS realizado na superfície do filme de diamante depositado na amostra número 20. Observa-se a presença de carbono, oxigênio, titânio e tungstênio. O carbono e o oxigênio têm origem no etanol, enquanto que o tungstênio provem do filamento do reator.

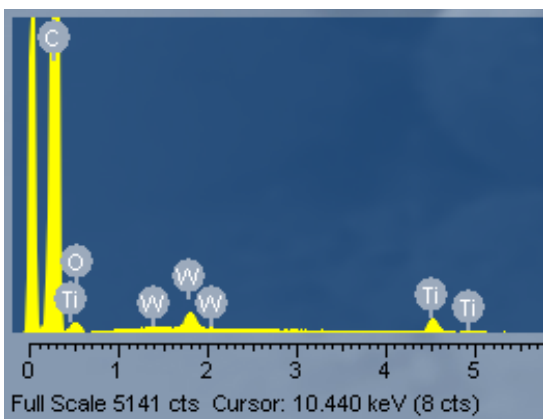


Figura 5.23: Espectro do filme da amostra 20

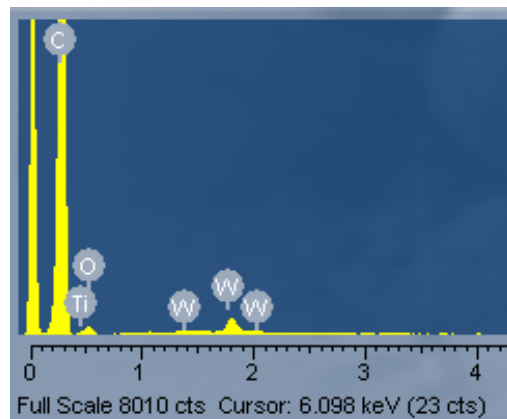


Figura 5.24: Espectro do filme da amostra 20

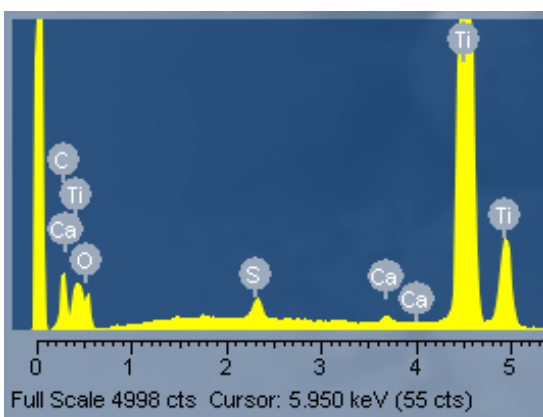


Figura 5.25: Espectro do substrato de titânio da amostra 21

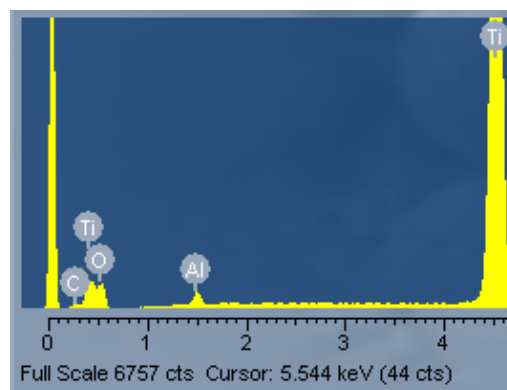


Figura 5.26: Espectro do substrato de titânio da amostra 21

5.1.2.2 Amostra 21

Quanto à amostra 21, as Figuras 5.25 e 5.26 mostram o resultado da análise em pontos distintos do substrato (lado oposto ao filme depositado). Observa-se os mesmos elementos presentes na amostra número 20. O cálcio e o enxofre provavelmente têm sua origem na graxa térmica utilizada, enquanto que o oxigênio e o carbono provém do etanol. Nas Figuras 5.27 e 5.28 referem-se ao EDS do filme depositado da amostra 21. Como na amostra número 20, observa-se a presença de tungstênio, do filamento, no filme depositado. O elemento cálcio aparece em uma das regiões da análise, devendo, provavelmente, ter sua origem na graxa térmica.

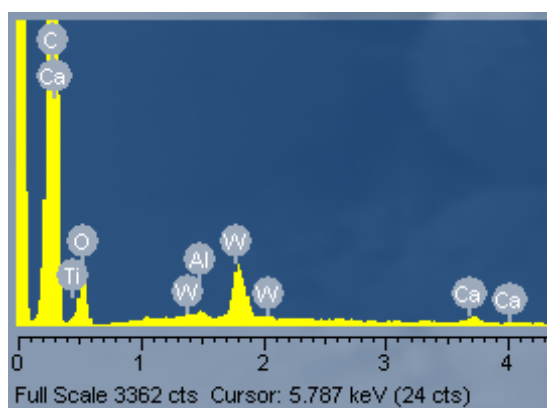


Figura 5.27: Espectro do filme da amostra 21

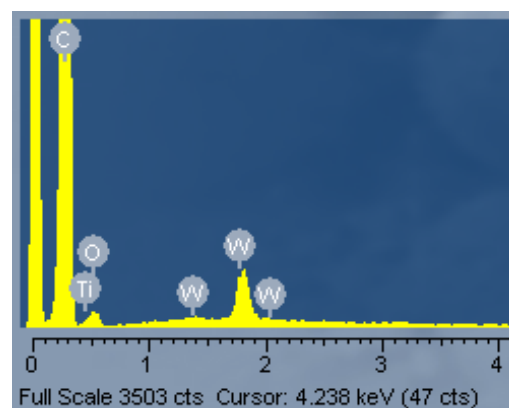


Figura 5.28: Espectro do filme da amostra 21

5.1.3 Espectroscopia Raman

Esta análise foi realizada no Laboratório Associado de Sensores, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS-INPE). Segundo Spear [4], os picos de onda típicos do diamante ocorrem em 1330 cm^{-1} e da grafite, no intervalo de 1500 a 1600 cm^{-1} .

Na Figura 5.29, referente à amostra n° 6, observam-se os picos referentes ao diamante e à grafite. Na curva (a), por exemplo, a análise Raman revela a presença de carbono na forma sp^2 e sp^3 . A curva (c) refere-se ao Raman da superfície do substrato de silício. As curvas (a) e (b) correspondem ao Raman sobre cristais de orientação 100 (face quadrada) e 111 (face triangular), respectivamente.

A amostra n° 15 tem seu espectro Raman mostrado na Figura 5.30. As curvas correspondem a pontos distintos do filme, sendo a curva (a) na periferia da amostra e a curva (b) no centro. As curvas indicam que nesta amostra prevaleceu o depósito de carbono na forma sp^2 , ou seja, grafite, uma vez que os picos de onda mais acentuados estão entre 1500 e 1600 cm^{-1} .

As curvas da Figura 5.31, amostra n° 16, revelam um filme com recobrimento homogêneo de diamante, pois o pico de onda típico está em torno de 1333 cm^{-1} . As curvas (a) e (b) correspondem à periferia da amostra, enquanto que as curvas (c) e (d) correspondem ao centro da amostra.

A Figura 5.32 mostra o espectro raman para a amostra de número 17. Há a presença de grafite (1400 a 1600 cm^{-1}) depositada juntamente com diamante (1333 cm^{-1}). As curvas (b) e (c) correspondem à periferia e a curva (a) ao centro da amostra.

Para a amostra n° 18 as curvas Raman da Figura 5.33 correspondem a pontos distintos do filme, sendo a curva (d) no centro e as curvas (a), (b) e (c) na periferia do filme. Existe

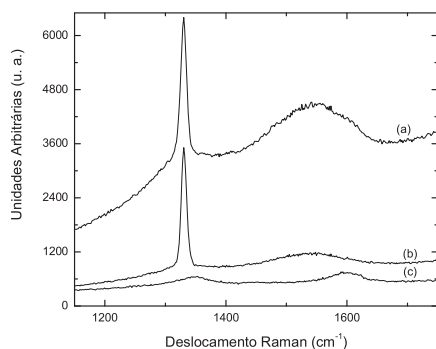


Figura 5.29: Espectro Raman da amostra n°6

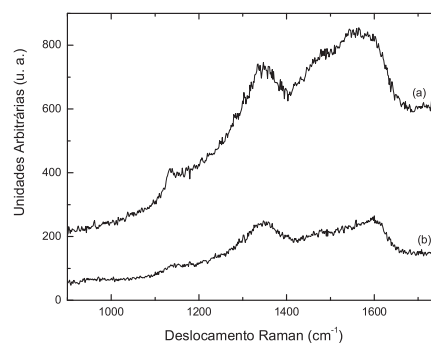


Figura 5.30: Espectro Raman da amostra n°15

homogeneidade entre os pontos central e periféricos do filme. Pela posição do pico de onda (1333 cm^{-1}), pode-se afirmar que o filme depositado nesta amostra é de diamante.

A Figura 5.34 mostra o espectro Raman da amostra n° 19. Identifica-se um filme homogêneo e com deposição de diamante. As curvas (d) e (e) correspondem ao centro da amostra e as demais curvas correspondem a pontos distintos na periferia do filme.

A Figura 5.35, da amostra n° 20, mostra o resultado da deposição do filme de diamante sobre um substrato de titânio. As curvas (e), (f) e (g) correspondem ao centro da amostra, enquanto que as demais correspondem à região periférica da amostra. O filme depositado é homogêneo, pois os picos de onda típico estão localizados no ponto 1333 cm^{-1} , que corresponde à deposição de diamante.

As curvas mostradas na Figura 5.36 mostram que ocorreu a deposição de diamante no substrato de titânio da amostra n° 21. A curva (a) corresponde ao centro do filme e as demais, à pontos distintos na periferia do filme.

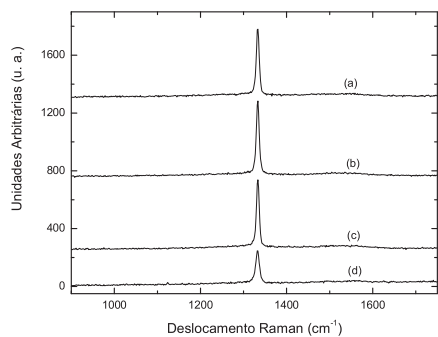


Figura 5.31: Espectro Raman da amostra n°16

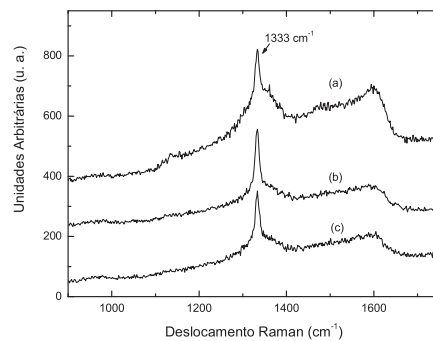


Figura 5.32: Espectro Raman da amostra n°17

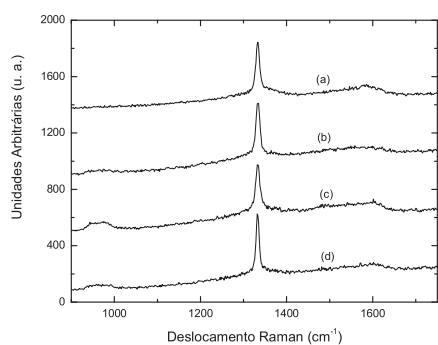


Figura 5.33: Espectro Raman da amostra n°18

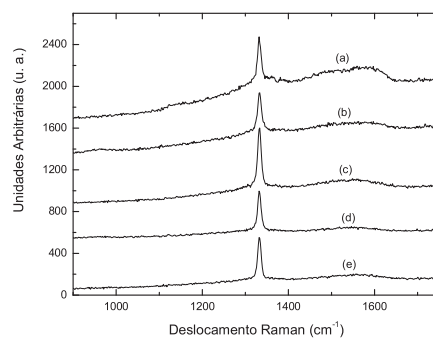


Figura 5.34: Espectro Raman da amostra n°19

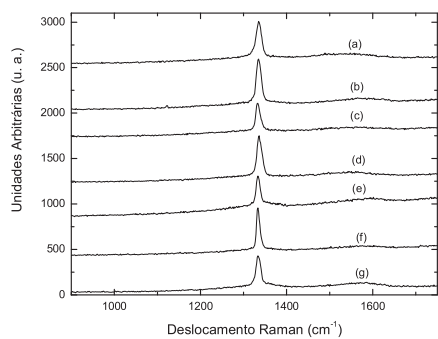


Figura 5.35: Espectro Raman da amostra n°20

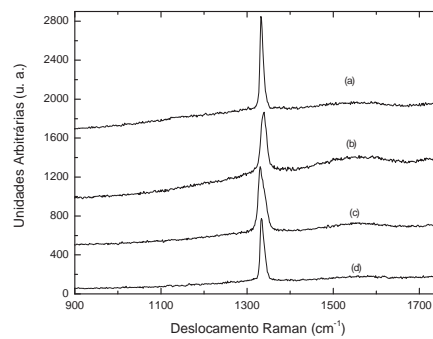


Figura 5.36: Espectro Raman da amostra n°21

5.2 Calibração do reator

Através da análise dos melhores filmes obtidos, foi construída a Tabela 5.1 que mostra valores em torno dos quais houve a deposição de diamante. São valores médios das amostras de números 16 à 21.

Tabela 5.1: Parâmetros de funcionamento do reator para produção de filmes de diamante

Parâmetro	Valor
Pressão na câmara (kPa)	12-13
Fluxo principal (sccm)	131
Fluxo de etanol (sccm)	17
Abertura da válvula do borbulhador	0,1-0,2
Pressão no borbulhador (kPa)	70-94
Posição da válvula principal (°)	60
Tensão do termopar (mV)	27
Temperatura do substrato (°C)	600
Corrente da fonte (A)	14,5
Tensão da fonte (V)	26-28
Diâmetro do Filamento (mm)	0,635

5.3 Posicionamento das amostras no Diagrama de Bachmann

A Tabela 5.2 relaciona o número da amostra depositada com a letra correspondente na Figura 5.37, que mostra o posicionamento das amostras no Diagrama de Bachmann.

Para o posicionamento de cada amostra no diagrama considera-se a proporção entre H, C e O no gás precursor. O etanol (C_2H_5OH) possui a seguinte proporção:

Oxigênio	1/9
Carbono	2/9
Hidrogênio	6/9

Como exemplo, será apresentado o cálculo para determinação da posição da amostra número 21. O fluxo de etanol durante a deposição desta amostra foi de 17,13 sccm. De acordo com a proporção dos gases, temos os seguintes valores:

Tabela 5.2: Posicionamento das amostras no Diagrama de Bachmann

Letra	Amostra n°
a	1 e 2
b	3
c	4 e 14
d	5
e	6
f	7
g	8
h	9
i	10
j	11, 12 e 13
l	15, 17, 18, 19, 20 e 21
m	16

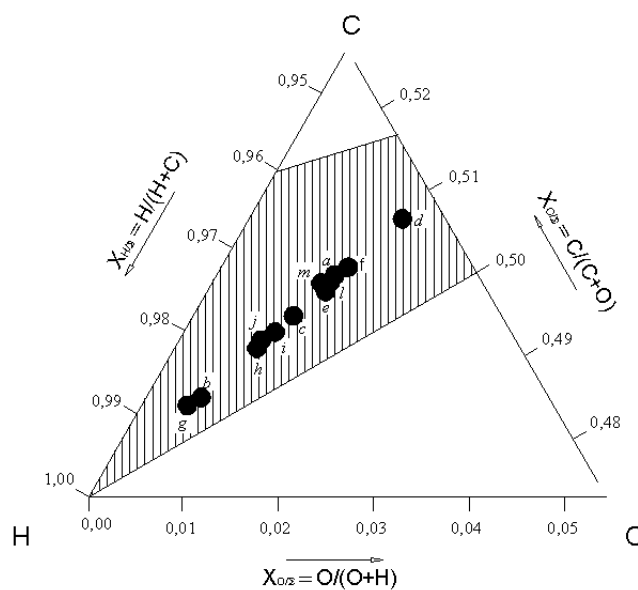


Figura 5.37: Amostras no Diagrama de Bachmann

Oxigênio 1/9 x 17,13 = 1,90
 Carbono 2/9 x 17,13 = 3,81
 Hidrogênio 6/9 x 17,13 = 11,42

Considerando o fluxo de hidrogênio pela linha principal igual a 131,65 sccm,

determina-se o ponto sobre o eixo C-H

$$\frac{H}{H + C} = \frac{131,65 + 11,42}{131,65 + 11,42 + 3,81} = 0,9741 \quad (5.1)$$

Analogamente o mesmo é feito para o eixo H-O, resultando no ponto 0,0131. A determinação do ponto da amostra no diagrama é feita ligando-se o ponto obtido no eixo H-O ao vértice C e o ponto obtido no eixo C-H ao vértice O. Na intersecção das retas marca o ponto da amostra número 21 no diagrama.

Embora na Figura 5.37 observa-se que todas as amostras tenham ficado dentro da região de crescimento de diamante (região hachurada) do Diagrama de Bachmann, justifica-se a não deposição de diamante nas amostras de números 1 à 5, 8 e 9 e de 11 à 15 devido ou às condições de temperatura do substrato ou a falta de sementeira.

Capítulo 6

Conclusões

Os objetivos desta dissertação foram projetar, construir e determinar os valores dos parâmetros de deposição de um reator para deposição de filmes finos de diamante pelo método HFCVD, usando como precursor o álcool etílico.

O projeto do reator envolveu a escolha de materiais, geometria das peças e cálculos para dimensionamento de válvulas, instrumentos e outros acessórios do reator.

Na etapa de construção do reator ocorreram as maiores dificuldades, pois houve a necessidade de substituir algumas peças e materiais. Por se tratar de um trabalho experimental e pela dependência de fatores externos, como compra de materiais e serviços, esta etapa demandou um tempo considerável para ser concluída.

A etapa da parametrização do reator consistiu em realizar diversas deposições e, em seguida, analisar os filmes para verificação da natureza do material depositado. A cada deposição alguma das variáveis constantes na Tabela 5.1 era alterada para verificação de seu efeito na qualidade do filme depositado.

As amostras foram analisadas através da Microscopia Eletrônica de Varredura e pela Espectroscopia Raman. Estas revelaram a boa qualidade de alguns dos filmes, como por exemplo, o de número 16.

Desta forma foi possível determinar as condições favoráveis ao crescimento de filmes finos de diamante em substratos de silício e titânio para o reator construído.

6.1 Filmes de Diamante

Em substratos sem semente observou-se, através da microscopia eletrônica de varredura, que não ocorreu nucleação do diamante em nenhuma das amostras.

Nas amostras com semeadura realizada com pó de tungstênio, como por exemplo a amostra nº 06, é possível identificar alguns núcleos de diamante isolados, indicando que os parâmetros deposição e/ou a preparação da amostra foram adequados para a etapa de nucleação do diamante sobre o substrato de silício.

Na confecção das amostras de números 15 a 21, que foram semeadas com a solução líquida adiamantada, a temperatura do etanol foi mantida em um valor próximo a zero grau Celsius e constante. Esse fato proporcionou uma melhora significativa na repetibilidade e no controle dos parâmetros de deposição dos filmes de diamante.

Foram crescidos filmes de diamante coalescidos sobre lâminas de silício e de titânio, com boa aderência sobre os mesmos.

6.2 Trabalhos futuros

6.2.1 Modificações no Reator

Algumas modificações físicas são sugeridas para melhoria do desempenho do reator.

6.2.2 Refrigeração do porta-substrato

A primeira diz respeito à temperatura do substrato. Ela é dependente da temperatura do filamento e da distância entre o filamento e o substrato. Se o substrato for afastado do filamento, com o intuito de diminuir a sua temperatura, possivelmente o substrato irá afastar-se da região de maior concentração de hidrogênio atômico, onde ocorre a deposição. A solução é refrigerar o porta-substrato, criando um gradiente de temperatura. Isso pode ser realizado através da colocação de uma serpentina, por onde circularia água com fluxo controlado, em torno do porta-substrato. A entrada da tubulação de água pode ser feita através da base do reator.

6.2.3 Posicionamento do substrato

Uma dificuldade observada na preparação do processo de deposição foi o posicionamento do substrato alinhado logo abaixo do filamento e do difusor dos gases. Dependendo da maneira onde o substrato é colocado (sobre o porta-substrato), pode ocorrer este desalinhamento. Para solucionar este problema de posicionamento, três parafusos dispostos a 120° um do outro poderiam ser utilizados, localizados na base do reator. O correto posicionamento é conseguido através do aperto destes parafusos, os

quais deslocam o termopar que sustenta o porta substrato. A vedação para o vácuo é feita através de um anel de borracha. As dimensões dos parafusos são mostradas na Figura 6.1 e na Figura 6.2 é mostrado o posicionamento dos mesmos na flange base do reator.

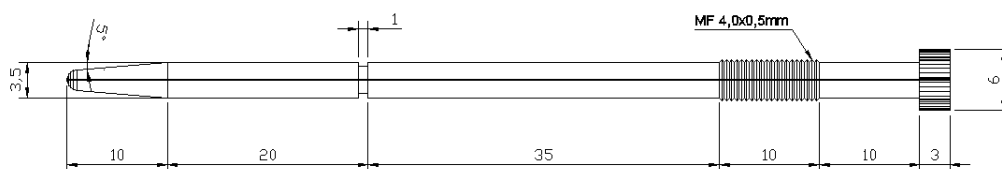


Figura 6.1: Parafuso de posicionamento do termopar

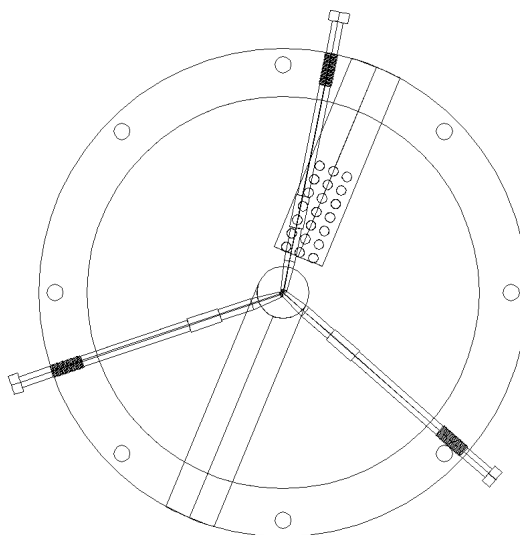


Figura 6.2: Sistema de ajuste do termopar

6.2.4 Abertura do reator

A forma como reator é aberto para manutenção, colocação e retirada dos substratos pode ser alterada através da confecção de uma nova base para que a câmara possa ser aberta pela parte de baixo. A finalidade disso é preservar o filamento, uma vez que ele é muito sensível e pode se romper no momento da abertura ou fechamento da câmara. A base atual seria redimensionada para acomodar os parafusos de fechamento. Um sistema de roldanas seria instalado para erguer e baixar a câmara, evitando movimentos bruscos durante a abertura e o fechamento.

6.2.5 Automação do reator

A próxima etapa do trabalho consiste na automação do funcionamento do reator, o que resultaria em uma melhor qualidade dos filmes, pois haveria melhor controle da temperatura, da pressão e do fluxo dos gases durante a deposição.

A fonte é controlada manualmente através de um potenciômetro que envia um sinal de tensão para seu driver de controle, aumentando ou diminuindo a corrente elétrica na saída. Existe, na fonte, um resistor *shunt* que funcionaria como uma referência de tensão para o sistema de automação em malha fechada. Neste sistema uma placa de aquisição de dados acoplada a um computador poderia adquirir os sinais de tensão do resistor *shunt* alimentando um controlador digital. Através das saídas analógicas desta placa seriam enviados sinais para os drivers de controle da fonte. O controlador digital seria implementado via *LabView*.

Os vacuômetros poderiam ser substituídos por sensores de pressão. A indicação da grandeza seria mais precisa. Haveria um controle melhor sobre o processo, pois o sinal dos sensores seria utilizado para realimentação do sistema de automação, que atuaria sobre eletroválvulas, por exemplo.

6.2.6 Linha do boro

Implementação da linha do boro, para realizar a dopagem dos filmes, visando a obtenção de filmes de diamante semicondutor. A linha do boro deve ser implementada em paralelo com a linha do etanol. Já estão instalados no painel o rotâmetro, a válvula de agulha e o vacuômetro, faltando somente o borbulhador e as válvulas de esfera. No borbulhador seria armazenada a fonte do boro constituída por uma solução de trimetil borato diluído em metanol.

6.2.7 Automação das linhas de alimentação dos precursores líquidos

Atualmente o controle da quantidade de precursor injetado na câmara é feito manualmente. Por isso, o reator necessita de constante acompanhamento. Controlar o fluxo de hidrogênio e carbono é fundamental para a repetibilidade e a qualidade na deposição dos filmes diamante. Com a instalação de sensores de pressão e de temperatura digitais nos borbulhadores, controladores de fluxo de massa eletrônicos em substituição dos atuais fluxímetros e a instalação de um motor de passo para abrir e fechar as válvulas

agulha de controle da pressão no borbulhador é possível calcular e controlar digitalmente o fluxo de vapor do precursor injetado na reação. Um controle microprocessado leria os valores de temperatura pressão e fluxo de hidrogênio no borbulhador, calcularia o fluxo de carbono que está sendo injetado no momento. Este controlador poderia corrigir o valor do fluxo injetado para que um valor pré especificado de duas maneiras. Atuando na válvula de controle da pressão do borbulhador ou modificando o fluxo de hidrogênio através do envio de um comando ao controlador de fluxo de massa. O procedimento para o cálculo do fluxo de vapor do precursor é igual ao apresentado no Capítulo 3. A pressão de vapor do precursor para uma dada temperatura pode ser obtida através de uma tabela armazenada em memória.

6.2.8 Reaproveitamento da água de refrigeração

Durante o processo, segundo medições efetuadas, são consumidos em torno de 25 litros de água por hora. Atualmente a água é descartada após sua passagem pelo interior dos eletrodos. Esta água não sofre nenhuma contaminação, portanto existe a possibilidade de ser reaproveitada. Uma proposta é colocar dois reservatórios para armazenar a água: o primeiro recolheria a água proveniente do reator que seria bombeada para um segundo reservatório. Este segundo reservatório também receberia a água da caixa que abastece o laboratório. O esquema sugerido está representado na Figura 6.3.

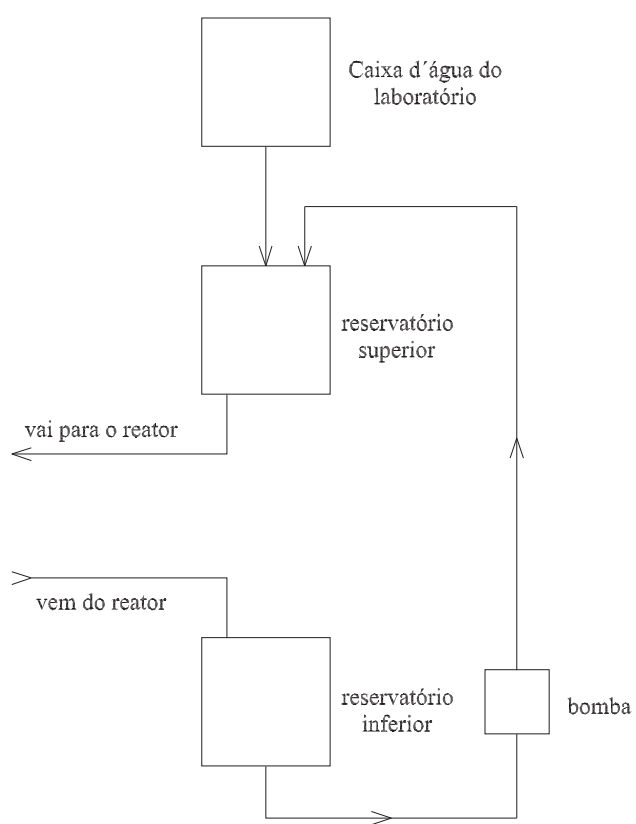


Figura 6.3: Esquema para reaproveitamento da água de refrigeração

Referências Bibliográficas

- [1] S. Tennant. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, (87):123, 1797.
- [2] P. W. May. Diamond thin films: a 21st century material. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, (358):473–495, 2000.
- [3] P. Bergonzo *et al.* Cvd diamond for radiation detection devices. *Diamond and Related Materials*, 10(3-7):631–638, 2001.
- [4] K. E. Spear. Diamond - ceramic coating of the future. *American Ceramic Society*, 72:171–191, 1989.
- [5] J. L. Davidson. Diamond electrical properties and electronic device behavior. In H. E. Spear and J. P. Dismukes, editors, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. Wiley-Interscience Publication, New York, 1994.
- [6] U. Müller e R. Hauert. Xps investigation of ti-o containing diamond-like carbon films. *Thin Solid Films*, (290-292):323–327, 1996.
- [7] L. Tang. Biocompatibility of chemical-vapour-deposited diamond. *Biomaterials*, (16):483–488, 1995.
- [8] Xuantong Yinga *et al.* A near-infrared diamond anti-reflective filter window. *Diamond and Related Materials*, (9):1730–1733, 2000.
- [9] T.V. Semikina *et al.* Optical, anti-reflective and protective properties of diamond and diamondlike carbon films. *Diamond and Related Materials*, (11):1329–1331, 2002.
- [10] V. Baranauskas. O futuro brilhante dos diamantes sintéticos. *Ciência Hoje*, 27(161), 2000.
- [11] L. H. van Vlack. *Princípios de Ciência e Tecnologias dos Materiais*. Editora Campus, 1984.

- [12] D. Halliday *et al.* *Fundamentos de Física*. LTC Editora, 1996.
- [13] Y. Takano *et al.* Superconductivity in polycrystalline diamond thin films. *Diamond and Related Materials*, (14):1936–1938, 2005.
- [14] R. F. Pierret. *Semiconductor Device Fundamentals*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1996.
- [15] S. Koizumi *et al.* Growth and characterization of phosphorus doped n-type diamond thin films. *Diamond and Related Materials*, (7):540–544, 1998.
- [16] S. Koizumi *et al.* Phosphorus-doped chemical vapor deposition of diamond. *Diamond and Related Materials*, (9):935–940, 2000.
- [17] V. Baranauskas *et al.* Nitrogenated diamond produced by introducing ammonia into the gas feed in hot-filament cvd. *Thin Solid Films*, (355-356):157–161, 1999.
- [18] E. Gheeraert *et al.* Electronic transitions of electrons bound to phosphorus donors in diamond. *Solid State Communications*, 113:577–580, 2000.
- [19] W. J. P. Van Enckevort. Physical, chemical and microstructural characterization and properties of diamond. In H. E Spear and J. P. Dismukes, editors, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. Wiley-Interscience Publication, New York, 1994.
- [20] C. Saguy *et al.* Electrical properties of undoped and ion-implanted type iia diamonds measured by photo-hall. *Diamond and Related Materials*, (14):344–349, 2005.
- [21] T. Young *et al.* Microstructural and electrical studies of nitrogen doped diamond thin films grown by microwave plasma cvd. *Surface and Coatings Technology*, 200:3145–3150, 2006.
- [22] E. Gheeraert *et al.* Electronic states of phosphorus in diamond. *Diamond and Related Materials*, 9:948–951, 2000.
- [23] A. Fujishima and T.N. Rao. Recent advances in electrochemistry of diamond. *Diamond and Related Materials*, 9:384–389, 2000.
- [24] B.B. Li *et al.* Annealing-induced enhancement in the activation energy of heavily boron-doped polycrystalline diamond. *Diamond and Related Materials*, 7:1259–1262, 1998.

- [25] S. E. Coe e R. S. Sussmann. Optical, thermal and mechanical properties of cvd diamond. *Diamond and Related Materials*, (9):1726–1729, 2000.
- [26] E. Woerner *et al.* Cvd-diamond optical lenses. *Diamond and Related Materials*, (10):557–560, 2001.
- [27] J. I. Pankove and C. Qiu. Optical properties and optoelectronic applications of diamond. In H. E Spear and J. P. Dismukes, editors, *Syntetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. Wiley-Interscience Publication, New York, 1994.
- [28] K. V. Ravi. Technological applications of cvd diamond. In H. E Spear and J. P. Dismukes, editors, *Syntetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. Wiley-Interscience Publication, New York, 1994.
- [29] P. R. Chalker *et al.* Degradation mechanisms of passivated and unpassivated diamond thermistors. *Diamond and Related Materials*, 2(5-7):1100–1106, 1993.
- [30] J. P. Bade *et al.* Fabrication of diamond thin-film thermistors for high-temperature applications. *Diamond and Related Materials*, 2(5-7):816–819, 1993.
- [31] Y. Gurbuz *et al.* High temperature tolerant diamond-based microelectronic oxygen gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 49(1-2):115–120, 1998.
- [32] M. I. Landstrass *et al.* Device properties of homoepitaxially grown diamond. *Diamond and Related Materials*, 2(5-7):1033–1037, 1993.
- [33] A. Grill. Diamond-like carbon: state of the art. *Diamond and Related Materials*, 8(2-5):428–434, 1999.
- [34] A. C. Ferrari. Diamond-like carbon for magnetic storage disks. *Surface and Coatings Technology*, 180 -181(1):190–206, 2004.
- [35] A. Grill e B. S. Meyerson. Development and status of diamond like carbon. In H. E Spear and J. P. Dismukes, editors, *Syntetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. Wiley-Interscience Publication, New York, 1994.
- [36] I. Sh. Trakhtenberg *et al.* Dlc coating for video head. *Diamond and Related Materials*, 8(8-9):1770–1775, 1999.
- [37] R. Hauert. A review of modified dlc coatings for biological applications. *Diamond and Related Materials*, 12(3-7):583–589, 2003.

- [38] A. Shirakura *et al.* Diamond-like carbon films for pet bottles and medical applications. *Thin Solid Films*, 494(1-2):84–91, 2006.
- [39] J. Robertson. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R*, 37(4-6):129–281, 2002.
- [40] Centro de divulgação científica e cultural USP. Carbono. Website, Novembro, 2005. <http://www.cdcc.sc.usp.br/elementos/carbono.html>.
- [41] L.K. Bigelow *et al.* Role of surface and interface science in chemical vapor deposition diamond technology. *Surface Science*, 500(1-3):986–1004, 2002.
- [42] F.P. Bundy. The p,t phase and reaction diagram for elemental carbon. Website, Outubro, 2004. http://www.me.berkeley.edu/diamond/submissions/diam_intro/cphased.htm.
- [43] M. Seal. Industrial application of single-crystal diamond. In H. E Spear and J. P. Dismukes, editors, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. Wiley-Interscience Publication, New York, 1994.
- [44] N. Setaka. Development of diamond science and technology in japan. In H. E Spear and J. P. Dismukes, editors, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. Wiley-Interscience Publication, New York, 1994.
- [45] C. J. Russel. Cvd diamond markets in the 21st century. In H. E Spear and J. P. Dismukes, editors, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. Wiley-Interscience Publication, New York, 1994.
- [46] J. C. Angus. Development of low-pressure diamond growth in the united states. In H. E Spear and J. P. Dismukes, editors, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. Wiley-Interscience Publication, New York, 1994.
- [47] P. K. Bachmann e W. Van Enckevort. Diamond deposition technologies. *Diamond and Related Materials*, 1(10-11):1021–1034, 1992.
- [48] T. A. Railkar *et al.* A critical review of chemical vapor-deposited (cvd) diamond for electronic applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 25(3):163–277, 2000.

- [49] T. D. Moustakas. Diamond electrical properties and electronic device behavior. In H. E Spear and J. P. Dismukes, editors, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. Wiley-Interscience Publication, New York, 1994.
- [50] M. Grus *et al.* Chemical vapor deposition of diamond films in hot filament reactor. *Res. Technol*, 36(8-10):961–970, 2001.
- [51] D. T. Vaniman *et al.* Miniature cvd-diamond coring drills for robotic sample collection and analysis. *Lunar and Planetary Science*, (XXXIV):1452, 2003.
- [52] G. Cianflone. Analysis of the adhesion toughness of a cvd diamond coating. *Engineering Fracture Mechanics*, 71(4-6):669–679, 2004.
- [53] M. N. Yoder. The vision of diamond as an engineered material. In H. E Spear and J. P. Dismukes, editors, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. Wiley-Interscience Publication, New York, 1994.
- [54] A. Koistinen *et al.* Effect of bone mineral density and amorphous diamond coatings on insertion torque of bone screws. *Biomaterials*, 26(28):5687–5694, 2005.
- [55] M. Chen *et al.* Development of diamond-coated drills and their cutting performance. *Journal of Materials Processing Technology*, 129(1-3):81–85, 2003.
- [56] F. A. Almeida *et al.* Machining hardmetal with cvd diamond direct coated ceramic tools: effect of tool edge geometry. *Diamond and Related Materials*, 14(3-7):651–656, 2005.
- [57] V. J. Trava-Airoldi *et al.* Cylindrical cvd diamond as a high-performance small abrading device. *Surface and Coatings Technology*, 108-109(1-3):437–441, 1998.
- [58] R. Polini *et al.* Cutting force and wear evaluation in peripheral milling by cvd diamond dental tools. *Thin Solid Films*, 469-470:161–166, 2004.
- [59] W. Ahmed *et al.* Chemical vapour deposition of diamond films onto tungsten carbide dental burs. *Tribology International*, 37(11-12):957–964, 2004.
- [60] F. H. Sun. Fabrication and application of high quality diamond-coated tools. *Journal of Materials Processing Technology*, 129(1-3):435–440, 2002.
- [61] S. Turchetta *et al.* Cvd diamond insert in stone cutting. *Diamond and Related Materials*, 14(3-7):641–645, 2005.

- [62] F. Nabhani. Wear mechanisms of ultra-hard cutting tools materials. *Journal of Materials Processing Technology*, 115(3):402–412, 2001.
- [63] Q. Bai et al. Research and development of polycrystalline diamond woodworking tools. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 20(5-6):395–400, 2002.
- [64] A. Aleksov et al. Silicon-on-diamond: An advanced silicon-on-insulator technology. *Diamond and Related Materials*, 14(3-7):308–313, 2005.
- [65] R. C. Follador et al. Preliminary study of cvd diamond film to improve the performance of heat flux sensors for hypersonic experiments. *Diamond and Related Materials*, 14(3-7):637–640, 2005.
- [66] V. G. Ralchenko et al. Thermal conductivity of cvd diamond at elevated temperatures. *Diamond and Related Materials*, 14(3-7):589–593, 2005.
- [67] Claude A. Klein. Diamond windows for ir applications in adverse environments. *Diamond and Related Materials*, 2(5-7):1024–1032, 1993.
- [68] R. W. Ditchburn. Diamond as an optical material for space optics. *Journal of Modern Optics*, 29(4):355–359, 1982.
- [69] The New York Times Company. Pioneer venus missions. Website, Dezembro, 2005. http://space.about.com/cs/missions/a/pioneerverenus_2.htm.
- [70] R. Kalish. Doping of diamond. *Carbon*, 37(5):781–785, 1999.
- [71] O. A. Williams e R. B. Jackman. Diamond growth on hot-filament chemically vapour-deposited diamond for surface conductive device applications. *Diamond and Related Materials*, 13(1):166–169, 2004.
- [72] A. Deneuve *et al.* Electronic properties, devices and applications of diamond thin films. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics-Astrophysics*, 1(1):81–90, 2000.
- [73] T. Makino *et al.* Electrical and optical characterizations of (001)-oriented homoepitaxial diamond p-n junction. *Diamond and Related Materials*, page Disponível *online* em 27/12/05, 2005.

- [74] T. Zimmermann *et al.* Nanocrystalline diamond pn-structure grown by hot-filament cvd. *Diamond and Related Materials*, page Disponível *online* em 21/09/05, 2005.
- [75] C. X. Wang *et al.* Fabrication of transparent p-n hetero-junction diodes by p-diamond film and n-zno film. *Diamond and Related Materials*, 12(9):1548–1552, 2003.
- [76] M. Craciun *et al.* A 3,4 ev potential barrier height in schottky diodes on boron-doped diamond thin films. *Diamond and Related Materials*, 13(2):292–295, 2004.
- [77] A. Denisenko *et al.* Diamond power devices. concepts and limits. *Diamond and Related Materials*, 14(3-7):491–498, 2005.
- [78] W. Ebert *et al.* High-temperature diamond capacitor. *Diamond and Related Materials*, 8(10):1875–1877, 1999.
- [79] W. P. Kang *et al.* Cvd diamond anisotropic film as electrode for electrochemical sensing. *Sensor and Actuators B*, 91(1-3):39–45, 2003.
- [80] N. P. Smith *et al.* Manufacture and performance of diamond-coated thermocouples. *Diamond and Related Materials*, 8(2-5):956–960, 1999.
- [81] G. M. Swain *et al.* Conductive diamond thin-films in electrochemistry. *Diamond and Related Materials*, 12(10-11):1940–1949, 2003.
- [82] X. Zhu and D. M. Aslam. Cvd diamond thin film technology for mems packaging. *Diamond and Related Materials*, page Disponível *online* em 04/10/05, 2005.
- [83] L. Milazzo e A. Mainwood. Computer simulation of the detection mechanism in diamond detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 514(1-3):87–92, 2003.
- [84] E. Pace e A. de Sio. Diamond detectors for space applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 514(1-3):93–99, 2003.
- [85] A. de Sio *et al.* Spectral response of large area cvd diamond photoconductors for space applications in the vacuum uv. *Diamond and Related Materials*, 12(10-11):1819–1824, 2003.

- [86] J. G. Ran *et al.* Properties and texture of b-doped diamond films as thermal sensor. *Diamond and Related Materials*, 2(5-7):793–796, 1993.
- [87] T. Yoshioka *et al.* Thin solid films of ceramic and diamond and their application. *Surface and Coatings Technology*, 36(1-2):311–318, 1988.
- [88] S. Matsumoto. Development of diamond synthesis techniques at low pressures. *Thin Solid Films*, 368(2):231–236, 2000.
- [89] M. S. Alexander *et al.* A simple route to ohmic contacts on low boron-doped cvd diamond. *Diamond and Related Materials*, 12(9):1460–1462, 2003.
- [90] G. S. Ristic *et al.* Effect of the substrate material on diamond cvd coating properties. *Materials Chemistry and Physics*, 80(2):529–536, 2003.
- [91] P. W. May *et al.* Diamond deposition in a hot-filament reactor using different hydrocarbon precursor gases. *Applied Surface Science*, 68:299–305, 1993.
- [92] Karl E. Spear and Michael Frencklach. Mechanisms for cvd diamond growth. In H. E Spear and J. P. Dismukes, editors, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. Wiley-Interscience Publication, New York, 1994.
- [93] T. D. Moustakas. Growth of diamond by cvd methods and effects of process parameters. In H. E Spear and J. P. Dismukes, editors, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. Wiley-Interscience Publication, New York, 1994.
- [94] Swagelok. Website, Novembro, 2005. <http://www.swagelok.com/index.asp>.
- [95] Pyromation. Type k thermocouple. Website, Novembro, 2005. <http://www.pyromation.com/downloads/tables.html>.
- [96] H. H. Willard *et al.* *Instrumental Methods of Analysis*. Wadsworth Publishing Company, 1988.
- [97] J. Breza *et al.* Raman bands in microwave plasma assisted chemical vapour deposited films. *Microelectronics Journal*, 34(11):1075–1077, 2003.
- [98] Ana Maria Maliska. Microscopia eletônica de varredura. Apostila, http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm, 2004.

Apêndice A

Desenhos do Reator

Nesta seção os desenhos tridimensionais do reator para facilitar o entendimento da montagem do mesmo.

A Figura A.1 mostra uma perspectiva explodida do reator, onde são mostradas, na seqüência, a base inferior, o anel de fechamento inferior, o tubo de boro-silicato, o anel de fechamento superior, as bases das anilhas de *nylon*, que suportam os eletrodos de corrente e o injetor dos gases, a tampa superior e a parte superior das anilhas de *nylon*.

Na Figura A.2 ilustra os detalhes da conexão das mangueiras de água para refrigeração dos eletrodos de corrente, (detalhada na Figura A.3), o detalhe de fixação dos condutores de corrente elétrica da fonte através de parafusos (detalhada na Figura A.4) e a conexão do filamento através de seu esticador (vista em detalhes na Figura A.5).

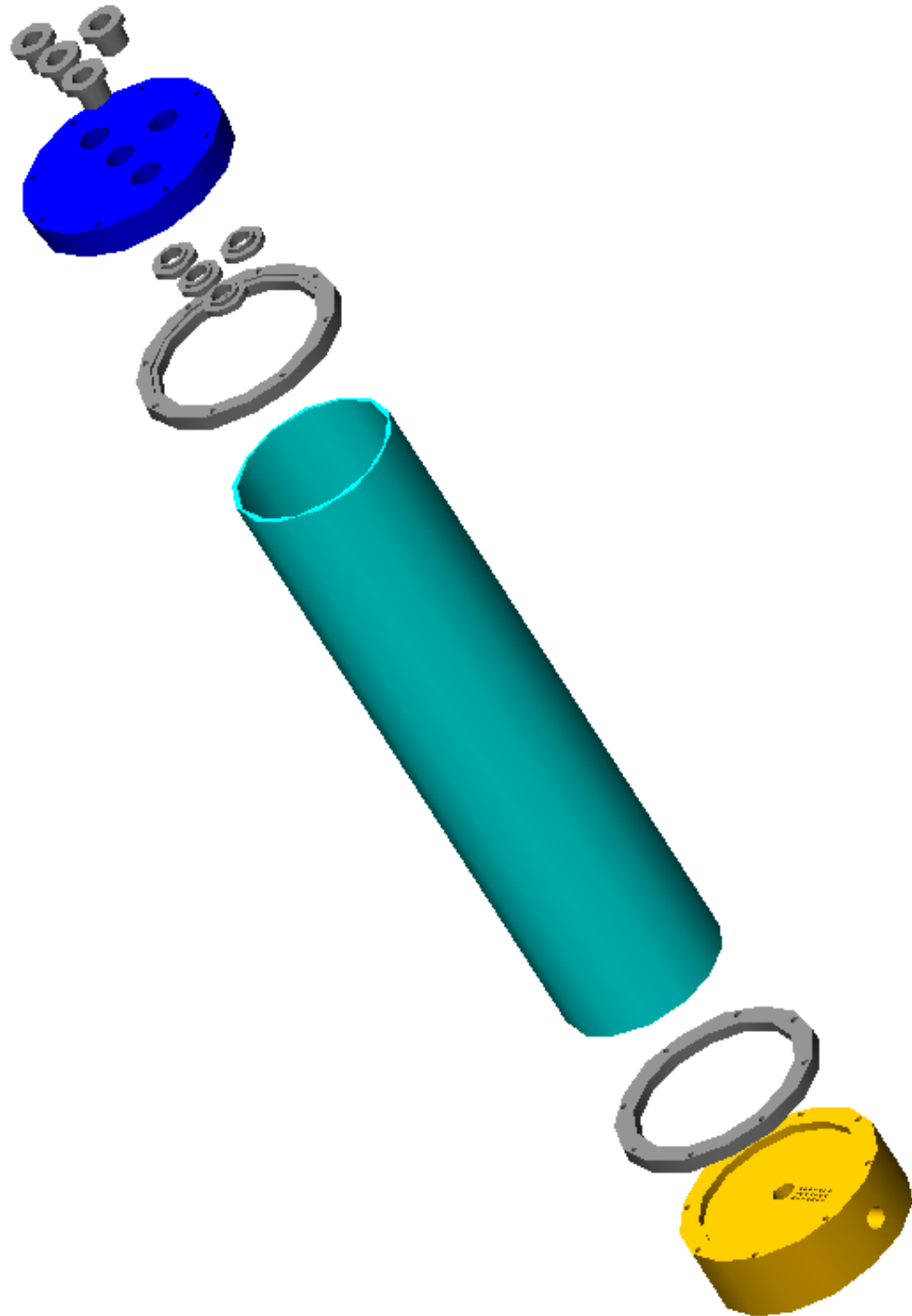


Figura A.1: Vista explodida do reator

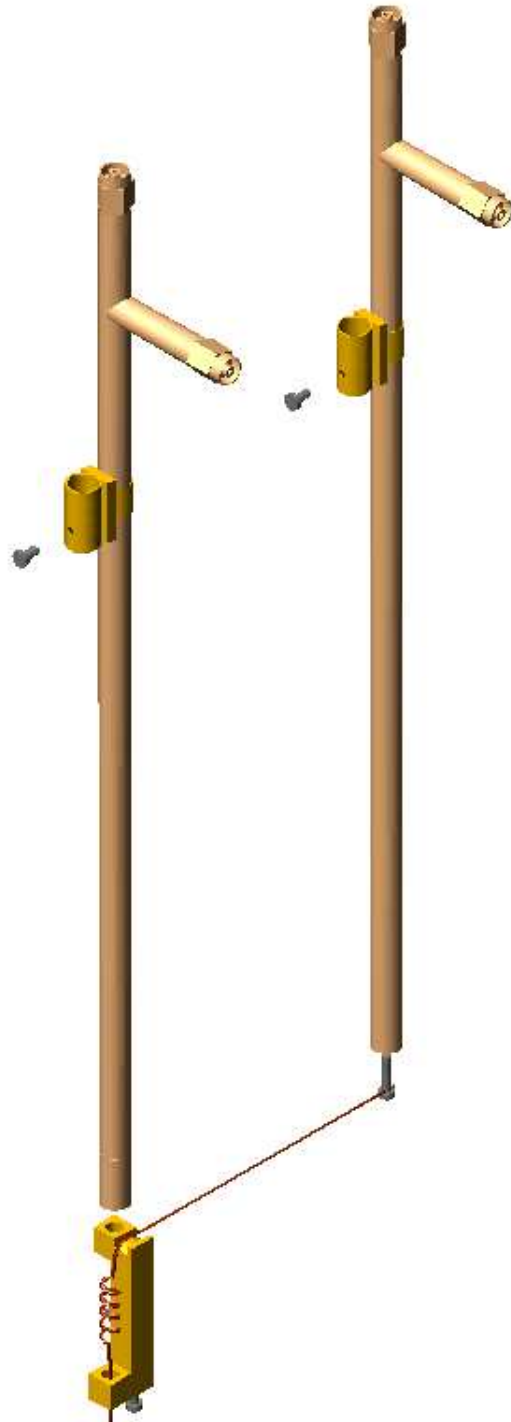


Figura A.2: Eletrodos com esticador e filamento

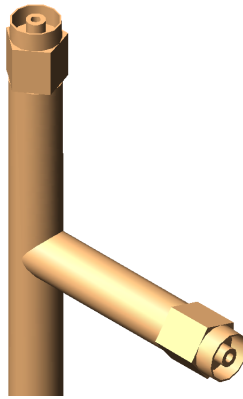


Figura A.3: Detalhe da entrada e saída de água de refrigeração do eletrodo de corrente

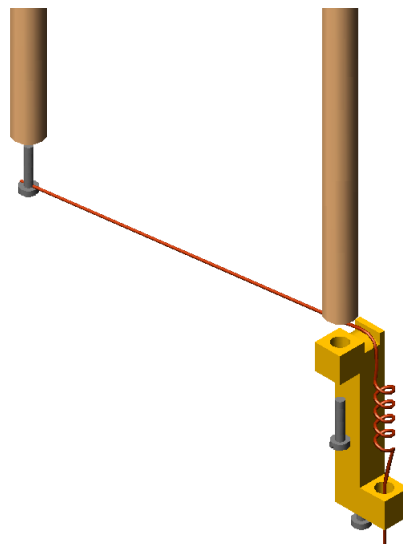


Figura A.4: Detalhe da conexão do esticador de filamento

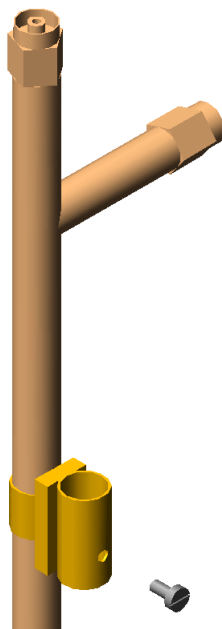


Figura A.5: Detalhe da conexão do cabo de energia elétrica

Apêndice B

Parâmetros de deposição das amostras

Nas tabelas seguintes são apresentados os valores das grandezas envolvidas nas deposições dos filmes de números 1 à 21.

Cada processo de deposição foi supervisionado constantemente para que os valores de temperatura no substrato, fluxo de hidrogênio, fluxo de etanol e pressões na câmara e no borbulhador não ficassem fora do estabelecido. As leituras foram efetuadas a cada 15 minutos, porém, por uma questão de espaço, são apresentados somente os valores médios.

Os valores das quantidades de carbono injetado na câmara do reator são calculados pela Equação 3.8.

Tabela B.1: Parâmetros de deposição das amostras números 1 a 7.

Amostras	1		2		3		4		5		6		7	
	silício	silício	silício	silício	silício	silício	silício	silício	silício	silício	silício	silício	silício	silício
Substrato	1,8 x 1,2	1,5 x 1,2	1,8 x 1,2	1,8 x 1,5	1,8 x 1,3	1,1 x 1,0	1,4 x 1,2	1,5 x 1,0	1,4 x 1,2	1,5 x 1,0	1,4 x 1,2	1,5 x 1,0	1,5 x 1,0	1,5 x 1,0
Dimensões (cm)	13,33	13,33	13,33	12	15,33	15,33	12	15,33	15,33	15,33	12	16	16	16
Pressão na câmara (kPa)	146	146	177	177	172	146	136	172	146	136	136	139	139	
Fluxo principal (sccm)	20	20	10	10	19	26	17	19	26	17	17	20	20	
Fluxo de etanol (sccm)	0,22	0,22	0,11	0,11	0,11	0,20	0,21	0,11	0,20	0,20	0,21	0,20	0,20	
Abertura da válvula do borbulhador	88	89,33	92,27	92,27	79,33	94,67	76	79,33	94,67	94,67	76	94,67	94,67	
Pressão no borbulhador (kPa)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
Abertura da válvula principal (°)	33,2	33,6	33,1	33,1	34,2	34,1	32,0	34,2	34,1	32,0	32,0	33,8	33,8	
Tensão no termopar (mV)	798	808	796	796	823	820	769	823	820	769	769	813	813	
Temperatura no substrato (°C)	18,6	17,5	16,8	16,8	16,1	18,9	18,4	16,1	18,9	18,4	17,5	19,8	19,8	
Corrente da fonte (A)	23,1	23,6	24,6	24,6	31,5	17,5	17,5	31,5	17,5	17,5	17,5	18,3	18,3	
Tensão da fonte (V)	22	19	21,5	21,5	23	23,4	21	23	23,4	21	21	21,8	21,8	
Temperatura do etanol (°C)	6,59	5,51	6,41	6,41	7,00	7,17	6,21	7,00	7,17	6,21	6,21	6,52	6,52	
Pressão de vapor do etanol (kPa)	245	245	245	245	245	245	245	245	245	245	245	245	245	
Pressão na linha de hidrogênio (kPa)	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	
Diâmetro do filamento	3	5	5	5	5	5	7	5	5	5	7	7	7	
Distância entre filamento e substrato (mm)	03:00	01:00	02:45	02:45	03:00	4:00	03:10	03:00	4:00	03:10	03:10	05:25	05:25	
Tempo de deposição (horas)	0,89	0,73	0,36	0,36	0,86	1,13	0,92	0,86	1,13	0,92	0,92	0,86	0,86	
Porcentagem de carbono (%)														

As amostras de números 1 à 5 não tiveram sementeira. As amostras 6 e 7 forma sementeiras com pó de tungstênio, com granulometria de 12 micra.

Tabela B.2: Parâmetros de deposição das amostras números 8 a 14.

Amostras	8	9	10	11	12	13	14
Substrato	silício	silício	silício	silício	silício	silício	silício
Dimensões (cm)	1,0 x 0,8	1,4 x 1,2	1,5 x 1,2	1,4 x 1,1	1,4 x 1,0	1,4 x 1,4	1,3 x 1,1
Pressão na câmara (kPa)	12	10,93	12	11,73	12	12	12
Fluxo principal (sccm)	139	187	184	190	183	184	180
Fluxo de etanol (sccm)	7	17	17	18	17	17	20
Abertura da válvula do borbulhador	0,09	0,19	0,17	0,17	0,20	0,19	0,22
Pressão no borbulhador (kPa)	92	94,67	92	96	93,33	93,33	93,33
Abertura da válvula principal (°)	60	60	60	60	60	60	60
Tensão no termopar (mV)	36,8	27,9	29,4	27,7	27,3	27,9	29
Temperatura no substrato (°C)	887	670	706	666	656	670	697
Corrente da fonte (A)	7,2	11,8	12,2	11,5	10,9	12,0	12,1
Tensão da fonte (V)	35,8	21,7	22,4	21,5	21,2	26,3	21,5
Temperatura do etanol (°C)	25,3	24,5	23,7	24,8	27	27	29,2
Pressão de vapor do etanol (kPa)	8,01	7,64	7,29	7,78	8,83	8,83	10,00
Pressão na linha de hidrogênio (kPa)	245	245	245	245	245	245	245
Diâmetro do filamento (mm)	0,17	0,17	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
Distância entre filamento e substrato (mm)	5	8	7	7	7	7	7
Tempo de deposição (horas)	03:00	04:00	04:10	04:00	05:00	04:00	02:00
Porcentagem de carbono (%)	0,44	0,66	0,65	0,69	0,81	0,80	1,06

As amostras de números 8 à 14 foram semeadas com pó de tungstênio, com granulometria de 12 micra.

Tabela B.3: Parâmetros de deposição das amostras números 15 a 21.

Amostras	15		16		17		18		19		20		21	
	silício	titânio	silício	titânio	silício	titânio	silício	titânio	silício	titânio	silício	titânio	silício	titânio
Substrato														
Dimensões (cm)	1,3 x 1,1	1,4 x 1	1,4 x 1	1,4 x 1	1,4 x 1	1,4 x 1	1,4 x 1	1,4 x 1	1,4 x 1	1,7 x 1,0	1,6 x 1,3	1,4 x 1,2	1,4 x 1,2	1,4 x 1,2
Pressão na câmara (kPa)	12,31	12,97	13,33	12	12	12	12	12	12	12	12,08	12,12	12,12	12,12
Fluxo principal (sccm)	132,63	138,96	131,08	130,59	131,08	130,59	130,59	130,59	130,59	131,65	132,95	131,65	131,65	131,65
Fluxo de etanol (sccm)	17,29	17,69	17,14	17,11	17,14	17,11	17,11	17,11	17,11	17,14	17,08	17,13	17,13	17,13
Abertura da válvula do borbulhador	0,14	0,17	0,17	0,08	0,17	0,08	0,08	0,08	0,08	0,19	0,16	0,10	0,10	0,10
Pressão no borbulhador (kPa)	81,57	81,37	81,92	94,27	81,92	94,27	94,27	94,27	94,27	71,22	76,38	76,08	76,08	76,08
Abertura da válvula principal (°)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Tensão no termopar (mV)	26,26	28,68	27,8	27,75	27,8	27,75	27,75	27,75	27,75	28,34	27,48	26,87	26,87	26,87
Temperatura no substrato (°C)	632	689,21	668,41	667,24	668,41	667,24	667,24	667,24	667,24	681,29	660,70	646,52	646,52	646,52
Corrente da fonte (A)	12,47	14,59	14,46	14,22	14,46	14,22	14,22	14,22	14,22	14,55	14,11	13,32	13,32	13,32
Tensão da fonte (V)	22,63	28,49	28,48	27,66	28,48	27,66	27,66	27,66	27,66	28,56	28,03	26,69	26,69	26,69
Temperatura do etanol (°C)	2,96	0,76	0,53	0,41	0,76	0,53	0,41	0,41	0,41	3,94	1,08	0,74	0,74	0,74
Pressão de vapor do etanol (kPa)	1,95	1,66	1,63	1,61	1,66	1,63	1,61	1,61	1,61	2,09	1,69	1,65	1,65	1,65
Pressão na linha de hidrogênio (kPa)	245	245	245	245	245	245	245	245	245	245	245	245	245	245
Diâmetro do filamento (mm)	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
Distância entre filamento e substrato (mm)	7	8	8	8	8	8	8	8	8	8	5	5	5	5
Tempo de deposição (horas)	04:00	08:00	04:00	04:00	04:00	04:00	04:00	04:00	04:00	04:00	08:00	08:00	08:00	08:00
Porcentagem de carbono (%)	0,28	0,23	0,23	0,20	0,23	0,20	0,20	0,20	0,20	0,34	0,25	0,25	0,25	0,25

As amostras de números 15 à 21 foram semeadas com solução adiantantada, com granulometria de 1 micra.