

Taxa de crescimento de filmes de diamante CVD em superfícies de molibdênio

(Growth rate of the CVD Diamond Films on molybdenum surfaces)

Oswaldo Kazushi Fujijy

*Prof. MSc. da PUC de Campinas e da METROCAMP - Campinas - SP
E-mail: oswaldofujijy@globo.com*

Vladimir Jesus Trava-Airoldi

Prof. Dr. do INPE - São José dos Campos - SP. E-mail: vladimir@las.inpe.br

Evaldo José Corat

Prof. Dr. do INPE - São José dos Campos - SP. E-mail: corat@las.inpe.br

Marcelo Juni Ferreira

Pesquisador MSc. do LNLS - Campinas - SP. E-mail: juni@lnls.br

Amaurí Amorim

Prof. MSc. da METROCAMP - Campinas - SP. E-mail: profamauri@gmail.com

João Roberto Moro

*Prof. Dr. do PPGSS-ECM da Universidade São Francisco - Itatiba - SP
E-mail: joao.moro@saofrancisco.edu.br*

Resumo

O preparo dos substratos, para o crescimento de filmes de diamante CVD, é de fundamental importância por diversos fatores. Um novo método de preparação dos substratos de molibdênio, o jateamento por óxido de alumínio, é apresentado e comparado com os métodos tradicionais de preparo. As amostras de diamante CVD obtidas foram analisadas por espectroscopia de espalhamento RAMAN e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Obtiveram-se filmes de diamante CVD de boa qualidade e uniformidade e o novo processo proposto de tratamento do substrato de molibdênio permitiu maior taxa de crescimento que os métodos tradicionais.

Palavras-chave: Diamante CVD, substrato de molibdênio, taxa de crescimento.

Abstract

The substrate preparation for CVD diamond growth is of basic importance due to several reasons. A new molybdenum substrate preparation method, the aluminum oxide abrasion jetting, is introduced and compared with the traditional ones. Raman Scattering Spectroscopy (RSS) and Scanning Electron Microscopy (SEM) characterize CVD diamond films. CVD diamond films of good quality and uniformity were obtained. The substrate preparation by aluminum oxide blasting allowed for a higher nucleation rate.

Keywords: *Diamond CVD, substratum of molybdenum, growth rate.*

1. Introdução

O diamante tem algumas das mais extremas propriedades físicas do que qualquer outro material [1,2], mas seu uso prático tem sido limitado devido a sua escassez e custo. Com o recente desenvolvimento de técnicas de crescimento de filmes de diamante, em diferentes substratos, pela deposição química a partir da fase vapor (CVD corresponde ao termo Chemical Vapor Deposition), podem-se explorar essas propriedades superlativas em novas aplicações.

O diamante é um polimorfo metaestável do carbono [3] à temperatura e pressão ambiente e sua estrutura, principalmente por seu forte vínculo químico, conduz para propriedades mecânicas únicas. Sua dureza é mais alta do que qualquer outro material conhecido. Devido a essa propriedade, o diamante é muito utilizado em equipamentos de corte e abrasão, tais como: serras, brocas, retíficas, lixas, rebolos, brocas de perfuração de rochas, entre outros. Tais ferramentas, revestidas de diamante crescidos pela técnica CVD, têm uma vida mais longa, corte mais rápido e proporciona maior durabilidade [4] e melhor acabamento que as ferramentas convencionais. A vida útil média dessas ferramentas de diamante está relacionada fortemente com a aderência dos filmes de diamante crescidos sobre os substratos.

Alguns requisitos são necessários para que um determinado material possa servir como substrato, por exemplo, o ponto de fusão do material deve ser maior que 1200°C. Esse fator impede a utilização de diversos materiais, tais como plásticos, alumínio e diversos outros metais que apresentem pontos de fusão menores.

Outro ponto que deve ser considerado é a afinidade química. Substratos de materiais compostos com ferro e cobalto dificultam o crescimento do diamante CVD, devido à grande solubilidade do carbono nesses materiais.

Materiais que possibilitam a formação de uma fina camada de carbeto [5], que adere ao substrato e ao diamante,

favorecem o crescimento do diamante CVD. Metais como tungstênio, molibdênio, zircônio, vanádio, nióbio, cromo, irídio, titânio e tântalo e não metais como silício e seus compostos, tais como o quartzo (SiO_2), também são utilizados [6], pois, antes do crescimento do diamante, é formada uma fina camada de carbeto, devido à saturação de carbono motivada pela baixa solubilidade do carbono nesses materiais [7]. Essa camada de carbeto fixa o diamante sobre o substrato e tem influência nas tensões residuais sofridas pelo diamante durante o processo de crescimento e resfriamento.

Além do ponto de fusão e da afinidade química, outro fator importante na escolha do material que serve de substrato é o coeficiente de dilatação térmica [8,9]. Diferenças grandes entre valores dos coeficientes de dilatações térmicas do diamante e do substrato podem comprometer a adesão do filme crescido ao substrato.

O processo de crescimento do diamante ocorre quando os átomos de carbono se ligam em uma estrutura sp^3 . Quando o diamante natural é utilizado como substrato, a estrutura sp^3 já está formada e os átomos de carbono são acrescidos a essa estrutura pronta, repetindo-a. Quando o substrato é composto de outro material que não o diamante, são empregadas algumas técnicas para favorecer a nucleação [10] e diminuir o intervalo de tempo para que a reação se inicie.

Um dos fatores de grande influência quanto à aderência [11] dos filmes de diamante crescidos pela técnica CVD é o tratamento que se faz no substrato onde será crescido o filme. Para aplicações mecânicas, podem ser utilizados vários processos para a preparação dos substratos, entre eles se destacam [12]:

- Polimento ou riscamento da superfície com microdiamantes.
- Imersão em uma solução com microdiamantes e utilização de ultra-som.

Ambos os processos podem ser utilizados individualmente ou combinados.

2. Materiais e métodos

Esse trabalho foi executado, principalmente, no Laboratório de Diamante CVD e Materiais Relacionados da Universidade São Francisco, no campus de Itatiba-SP. A descrição do reator HFCVD de grande porte para crescimento de filmes em grandes áreas, que foi utilizado, encontra-se em trabalhos anteriores do Grupo de Pesquisa de Diamantes e Materiais Relacionados [13].

As condições de crescimento dos filmes de diamante no reator HFCVD são: 2,0 sccm de fluxo de CH_4 , 100,0 sccm de fluxo de H_2 , 16 filamentos de tungstênio de 123 μm de diâmetro, colocados a 4,0 mm do substrato. A intensidade da corrente elétrica nos filamentos é de 4,5 A. A temperatura nos filamentos é de 2300°C e a temperatura no substrato é de 800°C, a pressão atmosférica no reator é de 50 mbar e o tempo de deposição é de 30 h.

Utilizaram-se, no ensaio, quatro formas de tratamentos dos substratos de molibdênio, os quais foram classificados como tipos de 1 a 4. Para preparação dos substratos, foi adotada, em todos os testes de crescimento realizados, a limpeza-padrão em acetona e ultra-som por 30 minutos antes e após o tratamento com a finalidade de desengordurar e retirar resíduos de poeira.

Os substratos tipo 1 foram utilizados como referência, sem receber nenhum tratamento abrasivo. Os substratos tipo 2 foram submetidos a tratamentos de riscagem manual com pasta de diamante de granulometria de 1 μm . Foi utilizado pó de diamante, nos substratos tipo 3, de grãos de 0,25 μm da M. Almeida em suspensão em n hexano da Synth P. A. ACS, agitados por ultra-som durante 30 minutos, com decantação do pó de diamante por 1 minuto após a paralisação do banho de ultra-som. Procedida a retirada do substrato da suspensão e secagem ao ar, promoveu-se a remoção do excesso de pó de diamante em banho ultra-sônico por 30 minutos, utilizando, novamente, o mesmo dispersante. Esse tratamento é denominado de se-meadura de pó de diamante [14]. Os tra-

tamentos nos substratos tipo 4 foram realizados com óxido de alumínio via jato abrasivo. Os jateamentos foram realizados no laboratório de prótese dentária Sthetic, em Campinas-SP, com o equipamento Sand Storm, fabricante Vaniman, sob uma pressão de $3,5 \cdot 10^5$ Pa, óxido de alumínio branco, da marca Jatalo, tipo 0.28, malha 270, granulação (53 ± 4) μm , norma americana (ASTME11) e ABNT/NBRNMISO 3310.

A rugosidade dos substratos foi medida com um rugosímetro do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, da marca Mitutoyo, modelo Surf Test 211, precisão 0,1 μm . As medidas de rugosidade foram realizadas em cinco regiões diferentes do substrato.

A identificação da morfologia dos substratos e dos filmes obtidos foi realizada por microscopia óptica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O filme de diamante CVD também foi caracterizado por espectroscopia de espalhamento Raman.

A aderência do diamante ao substrato depende de vários fatores, dos quais se podem citar os seguintes [15,16]:

- A limpeza do substrato.
- A natureza química do substrato.
- A temperatura do substrato para o crescimento do filme.
- A densidade de nucleação do filme no substrato.
- A morfologia do substrato.
- A energia de superfície do filme e do substrato.

Os itens “a”, “b” e “c” foram mantidos constantes para todos os crescimentos e buscaram-se mudanças quanto à morfologia do substrato (item “e”), em que se pode ter uma maior área para ancoragem do filme crescido.

A aderência dos filmes crescidos nos substratos de molibdênio foi testada de modo qualitativo através do teste da “fita” ou “Scott” e através de uma ponta metálica tentando quebrar o filme.

3. Resultados

As Figuras de 1 a 4 mostram as microscopias óticas típicas dos defeitos superficiais provocados pelos diferentes tipos de tratamentos nos substratos.

Na Tabela 1, são apresentados os valores médios e as incertezas associadas das medições da rugosidade dos substratos de molibdênio.

Preparados os substratos, cresceram-se os filmes de diamante CVD, individualmente, de acordo com as condições já apresentadas.

Nos substratos tipo 1, os filmes não cresceram de forma regular, sem cobrir totalmente as superfícies dos substratos em que eram esperadas as suas deposições. Nos substratos tipo 3, os filmes de diamante CVD não apresentaram aderências significativas, apesar de o crescimento estar de forma regular. E,

após serem retirados do reator, esses filmes se desprenderam facilmente dos substratos, com aplicações de pequenas abrasões. Porém, nos substratos tipo 2 e tipo 4, os filmes de diamante apresentaram boa aderência, não soltaram dos substratos nos testes realizados. As Figuras de 5 a 7 mostram as micrografias das microscopias eletrônicas de varredura dos filmes crescidos sobre os substratos de tipo 2 a 4.

Tabela 1 - Valor médio da rugosidade (μm) nos substratos.

Substrato	Média
Tipo 1	$0,18 \pm 0,03$
Tipo 2	$0,29 \pm 0,03$
Tipo 3	$0,32 \pm 0,03$
Tipo 4	$0,41 \pm 0,03$



Figura 1 - Micrografia típica (MOx500) de um substrato tipo 1.

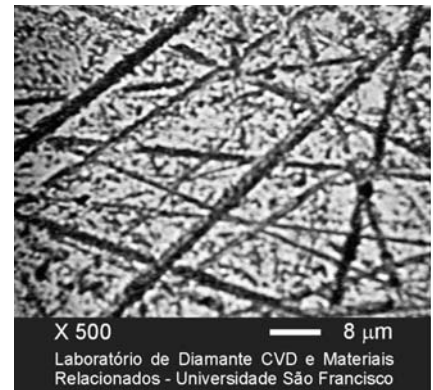


Figura 2 - Micrografia típica (MOx500) de um substrato tipo 2.

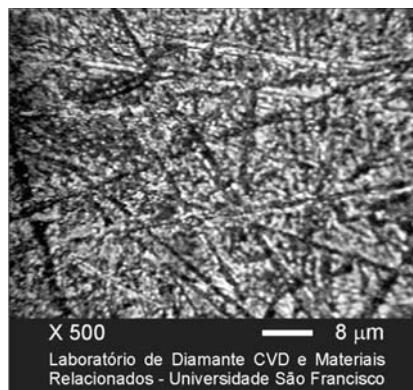


Figura 3 - Micrografia típica (MOx500) de um substrato tipo 3.

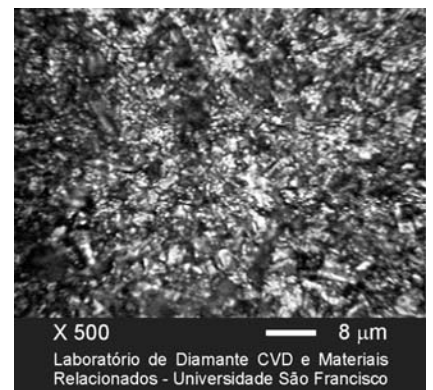


Figura 4 - Micrografia típica (MOx500) de um substrato tipo 4.

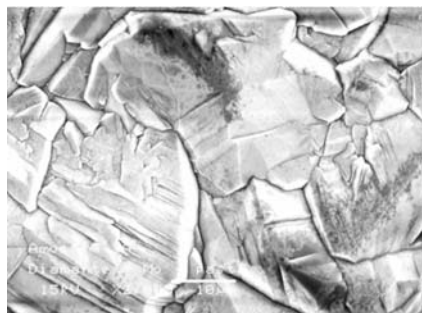


Figura 5 - Micrografia típica (MEV×2000) do diamante CVD sobre um substrato tipo 2.

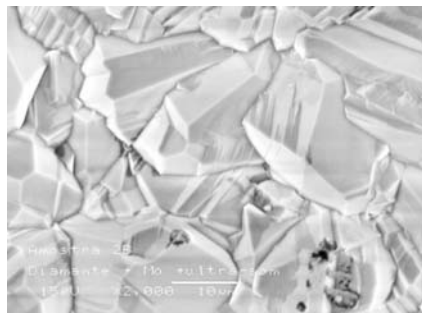


Figura 6 - Micrografia típica (MEV×2000) do diamante CVD sobre um substrato tipo 3.

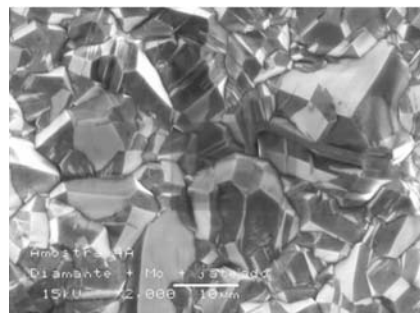


Figura 7 - Micrografia típica (MEV×2000) do diamante CVD sobre um substrato tipo 4.

Pode-se notar que o diamante crescido sobre o substrato tratado com jateamento de óxido de alumínio possui uma granulometria menos uniforme, como mostra a Figura 7.

Nota-se, também, que, há maior renucleação, pois a presença de irregularidades nas faces dos cristais é maior na Figura 7. Percebe-se, ainda, que a micrografia da Figura 7, comparada com a micrografias das Figuras 5 e 6, apresenta, para uma mesma diferença de potencial elétrico utilizada na aceleração dos elétrons, um carregamento menor, devido ao espalhamento de cargas elétricas, sugerindo um aumento das impurezas de grafite e formas amorfas de carbono na amostra, ou seja, um diamante menos puro. Esse menor espalhamento pode ser explicado pela maior resistividade do diamante em relação à grafite, que dificulta a passagem dos elétrons do feixe produzido pelo microscópio através do material que está sendo analisado.

A seguir são mostrados nas Figuras de 8 a 10, os espectros típicos de espalhamento Raman para os filmes crescidos, sobre os substratos de tipo 2 a 4.

Observa-se que os espectros mostrados apresentam o pico característico do diamante, centrado em 1332 cm^{-1} . As bandas nas regiões de 1355 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} , características de carbono não diamante, são pouco pronunciadas, ou seja, há pouca formação de grafite e de formas amorfas de carbono. Desse modo ficam corroboradas as análises de microscopia eletrônica de varredura de que os filmes de diamante são de boa qualidade. Nota-se, também, que o filme crescido sobre o substrato tipo 4 apresenta maior quantidade de grafite, evidenciado no perfil do espalhamento Raman mostrado na Figura 10, fato este já mostrado na micrografia da Figura 7.

A Tabela 2 apresenta as espessuras médias dos filmes de diamante CVD crescidos sobre os diferentes substratos, medidas com um micrômetro Mitutoyo, modelo 456AAA775-0 e precisão $0,01\text{ mm}$.

Considerando o tempo de deposição do filme, de 30 horas, têm-se as taxas médias de crescimento dos filmes de diamante CVD, apresentadas na Tabela 3.

Tabela 2 - Espessura média (μm) dos filmes de diamante CVD.

Substrato	Espessura
Tipo 2	80 ± 10
Tipo 3	130 ± 10
Tipo 4	170 ± 10

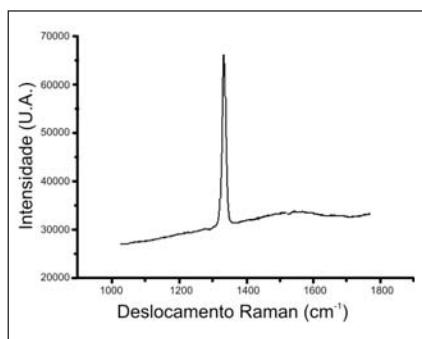


Figura 8 - Espectro de espalhamento Raman típico do diamante CVD sobre um substrato tipo 2.

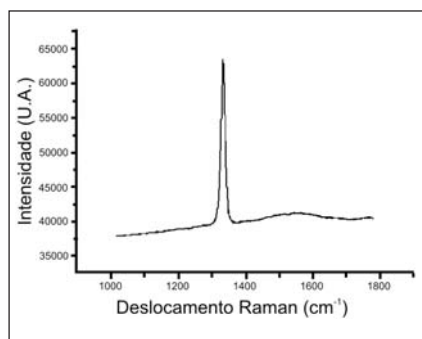


Figura 9 - Espectro de espalhamento Raman típico do diamante CVD sobre um substrato tipo 3.

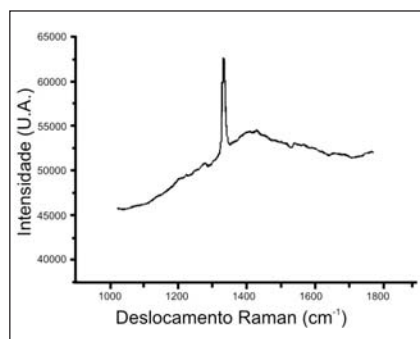


Figura 10 - Espectro de espalhamento Raman típico do diamante CVD sobre um substrato tipo 4.

Tabela 3 - Taxa de crescimento média ($\mu\text{m.h}^{-1}$) dos filmes de diamante CVD.

Substrato	Espessura
Tipo 2	$2,7 \pm 0,3$
Tipo 3	$4,3 \pm 0,3$
Tipo 4	$5,7 \pm 0,3$

4. Conclusões

Os filmes de diamante obtidos pelo método CVD utilizando um reator de filamento quente foram de boa morfologia e cristalinidade de acordo com a microscopia eletrônica de varredura. A caracterização pela espectroscopia de espalhamento RAMAN, cujos espectros estão centrados em torno de 1332 cm^{-1} , indica a boa qualidade do diamante depositado.

O jateamento de óxido de alumínio produz uma rugosidade maior, nos substratos de molibdênio, que os demais tratamentos.

Contudo o filme crescido sobre o substrato 4 jateado com óxido de alumínio apresenta maior quantidade de impurezas.

A melhor taxa de crescimento do filme de diamante CVD foi obtida nos substratos tipo 4, que foram jateados com óxido de alumínio. A maior irregularidade da superfície, do substrato, favorece a melhor nucleação do diamante CVD e causa a maior velocidade de deposição.

Com relação à aderência dos filmes crescidos foi observado que, nos substratos tipo 3, em que ocorreu a semeadura do pó de diamante, os filmes de diamante não aderem e se soltam com facilidade. Nos substratos tipo 2, tratados com o riscamento manual com pasta de diamante, e nos substratos tipo 4, jateados com óxido de alumínio, os filmes apresentam, nos limites dos testes realizados, aderência equivalente.

Os resultados obtidos são promissores, devendo, no futuro, ocorrer novos ensaios e caracterizações, tais como testes de indentação para quantificação

da aderência obtida e a realização de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) para a investigação de mudanças química e estrutural dos elementos presentes na superfície do material estudado.

5. Agradecimentos

Ao Dr. Fábio Hiroshi Fujiy, pelo jateamento dos substratos.

Ao Sr. José Antonio Formente Baptista, pelo apoio técnico.

Ao Sr. Paulo Fernando Madiuto, pelo auxílio na microscopia óptica.

À FAPESP, pelo fomento (processo 03/08930-5).

6. Referências bibliográficas

- [1] AMERICAM MUSEUM OF NATURAL HISTORY. *The nature of diamonds*. Disponível em: <<http://www.amnh.org/exhibitions/diamonds/>>. Acesso em: 18 de março de 2006
- [2] MAY, P. W. Diamond thin films: a 21st-century material. *Phil. Trans.* Londres: The Royal Society, v. 358, p. 473-495, 2000.
- [3] CALLISTER, Willian D. Jr. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. (5. ed.). Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002. p. 275..
- [4] YODER, N.M. Diamond properties and applications, *Noyes Publications*, p. 01-28, 1993.
- [5] ECE, M. et al. Nucleation and growth of diamond films on Mo and Cu substrates. *Diamond and Related Materials*, v.5, p.211-216, 1996.
- [6] GOZELOTO, M. *Brocas anelares de diamante CVD*. Itatiba: USF, SP, Brasil, 2003. p.28-30f. (Dissertação de Mestrado).
- [7] WANG, W.L. et al. Nucleation and growth of diamond films on molybdenum. *Surface and Coatings Technology*. Elsevier Science, v.125, p. 195-198, 2000.
- [8] NAKAMURA, Y. et al. Measurement of internal stresses in CVD diamond films. *Thin Solid Films 308-309*, p.249-253, 1997.
- [9] SCHMID, P. et al. *Modeling approach for CVD Diamond based mechanical structures*. Disponível em: <http://www.ansys.com/industries/mems/mems-downloads/msm99_ulm_cvd.pdf>. Acesso em: 18 de março de 2006
- [10] TRAVA-AIROLDI, V. J. et al. Studies of molybdenum surface modification for growth of adherent CVD diamond film. *Materials Research*, v. 6, n. 2, p.305-309, 2003.
- [11] TRAVA-AIROLDI, V. J. et al. Very adherent CVD diamond film on modified molybdenum surface. *Diamond and Related Materials*, v.11, p.532-535, 2002.
- [12] SILVA, V. A. et al. Deposição directa de diamante CVD em compósitos cerâmicos $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 19, n.2, p. 27-32, 2000.
- [13] AMORIM, A. et al. The diamond growth - CVD Assisted by hot filament in silicon substrate in 80 cm^2 areas. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 23, n. 2, p. 88-92, 2004.
- [14] SILVA, L. L. G. *Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos*. São José dos Campos: ITA, SP, Brasil, 2001. (Tese de Mestrado).
- [15] TOKURA, H. et al. Study of the polishing chemically vapor deposited diamond film, *Thin Solid Films*, v. 212, p. 49-55, 1992.
- [16] BHUSHAN, B. et al. Tribological properties of polished diamond films, *J. Appl. Phys.*, v. 74, n. 6, p. 4147-4180, 1993.

Artigo recebido em 21/04/2006 e
aprovado em 20/11/2006.

Rem - Revista Escola de Minas
71 anos divulgando CIÊNCIA.
