



Ministério da  
Ciência e Tecnologia



INPE-16580-TDI/1569

## ESTUDO DO AMBIENTE DE CRESCIMENTO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE DIAMANTE

Divani Barbosa Gavinier

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Evaldo José Corat, e Patrícia Regina Pereira Barreto, aprovada em 31 de agosto de 2009.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/08.14.15.37>>

INPE  
São José dos Campos  
2009

## **PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3945-6911/6923

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: [pubtc@sid.inpe.br](mailto:pubtc@sid.inpe.br)

## **CONSELHO DE EDITORAÇÃO:**

### **Presidente:**

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

### **Membros:**

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

Dr. Haroldo Fraga de Campos Velho - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

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

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

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

## **BIBLIOTECA DIGITAL:**

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

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

Jefferson Andrade Ancelmo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Simone A. Del-Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

## **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

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

Marilúcia Santos Melo Cid - Serviço de Informação e Documentação (SID)

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

## **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Viveca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da  
Ciência e Tecnologia



INPE-16580-TDI/1569

## ESTUDO DO AMBIENTE DE CRESCIMENTO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE DIAMANTE

Divani Barbosa Gavinier

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Evaldo José Corat, e Patrícia Regina Pereira Barreto, aprovada em 31 de agosto de 2009.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/08.14.15.37>>

INPE  
São José dos Campos  
2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Gavinier, Divani Barbosa.

G245es      Estudo do ambiente de crescimento de filmes nanoestruturados de diamante / Divani Barbosa Gavinier. – São José dos Campos : INPE, 2009.

159 p. ; (INPE-16580-TDI/1569)

Tese (Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009.

Orientadores : Drs. Evaldo José Corat, e Patrícia Regina Pereira Barreto.

1. Diamante. 2. Nanoestruturas. 3. Energia de ativação. 4. Deposição química a partir da fase vapor. 5. Simulação computacional. I.Título.

CDU 621.039.51

---

Copyright © 2009 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

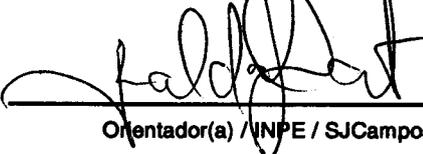
Copyright © 2009 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

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

**Dr. Vladimir Jesus Trava Airoidi**

  
\_\_\_\_\_  
Presidente / INPE / SJCampos - SP

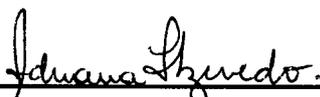
**Dr. Evaldo José Corat**

  
\_\_\_\_\_  
Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

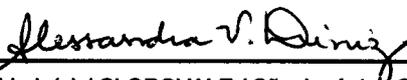
**Dra. Patrícia Regina Pereira Barreto**

  
\_\_\_\_\_  
Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

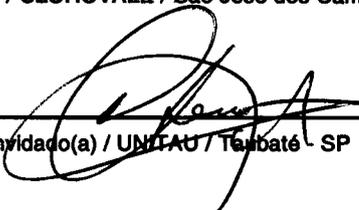
**Dr. Adriana Faria Azevedo**

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

**Dra. Alessandra Venâncio Diniz**

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

**Dr. José Carlos Lombardi**

  
\_\_\_\_\_  
Convidado(a) / UNTAU / Taubaté - SP

**Aluno (a): Divani Barbosa Gavinier**

**São José dos Campos, 31 de agosto de 2009**



*“Colhi um ramo de flores de outras pessoas;  
nada, além dos fios que as unem, são meus”*

Michel de Montaigne



*Ao amado*

*Leandro Gaviniér*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço

ao Prof. Dr. Evaldo José Corat que de forma muito participativa me acolheu, me confiou este trabalho, discutiu, incentivou e com seu grande conhecimento na área de crescimento de filmes de diamante, orientou esta tese;

à Dra. Patrícia Regina Pereira Barreto que me recebeu e com muita dedicação orientou o desenvolvimento teórico desta tese. Por sua valiosa contribuição;

a todos do grupo DIMARE pelas preciosas discussões, fundamentais para elaboração desta tese;

à Adriana, Alessandra, Anderson, Baldan, Beatriz, Claudinha, Corat, Deiler, Emílio, Érica Cristina, Erica Freire, Felício, Fernanda, Glauber, Graziela, João Paulo, Juliana, Leide, Leonardo, Leônidas, Luis, Neidenei, Neila, Márcio, Margareth, Mário Ueda, Patrícia, Romina, Raonei, Stela, Úrsula, Vladir, Waldeir e William pelos momentos descontraídos, amizade e companheirismo;

ao Corat, Deiler, Leonardo, Leônidas, Luis, Raonei, Raul e Vladimir pela assistência no laboratório;

à Maria Lucia e Flávia pelas imagens MEV;

à Erica Freire e Anderson pelo treinamento e suporte no Raman;

à Beatriz, Claudia Renata, Érica Cristina e Úrsula pela paciência e competência na obtenção dos espectros de raios-x e à Beatriz pelo auxílio na análise dos espectros e treinamento no equipamento;

à Ilda e Renata pela aferição da massa das amostras;

ao Marquinhos, Peixoto e todo pessoal da mecânica do INPE pelo suporte;

ao Felício, Guto e Stela pelo suporte computacional;

à Profa. Dra. Margareth do ITA pela oportunidade de realização do estágio de docência, pela competência, profissionalismo e amizade;

às secretárias Eliana e Miriam e tantos outros que passaram pela pós-graduação do LAS pelo suporte;

à Profa. Dra. Maria do Carmo pelo empenho na concessão da bolsa junto à pós-graduação do INPE;

à CAPES pela bolsa concedida e à FAPESP pelo seu fomento concedido através do projeto DIMARE;

ao INPE pela oportunidade de estudos, suporte e utilização de suas instalações;

a minha família por sempre acreditar, apoiar e participar de todos os empreendimentos de minha vida;

Agradeço muito especialmente, ao meu amado esposo, Leandro Camille Santos Gavinier por ser meu maior incentivador e acima de tudo pelo dedicado amor que sempre me tem dispensado.

## RESUMO

Atualmente o estudo do ambiente de crescimento de nanoestruturas de diamante tem sido assunto de grande interesse científico. O maior avanço alcançado nesta área foi obtido através da inserção de um gás inerte nas condições típicas de crescimento de diamante microcristalino (MCD). Com a inserção deste novo gás o ambiente de crescimento é consideravelmente modificado, proporcionando assim um controle do tamanho do grão de diamante depositado. Apesar da utilização de um gás inerte estar sendo amplamente disseminada e projetada no desenvolvimento de muitas aplicações, as mudanças nos processos físico-químicos que este novo gás acarreta durante o processo de deposição ainda não se encontram bem compreendidas. A pergunta do porque o diamante nanocristalino (NCD) cresce nesta circunstância é atualmente assunto de intensas discussões na comunidade científica e esta tese foi elaborada em torno deste importante tema. Para se obter maiores esclarecimentos sobre esta questão, a comparação entre os resultados obtidos através de experimentos e simulação computacional de um ambiente de crescimento com e sem um gás inerte é indispensável. Nesta tese, na primeira parte, é realizada uma revisão a respeito do crescimento do MCD (sem a adição de um gás inerte), da influência da adição de um gás inerte neste ambiente e dos modelos de crescimento de diamante. Na segunda parte, experimentos são desenvolvidos com a finalidade de se estudar dois dos parâmetros fundamentais para se entender o processo físico-químico básico de crescimento destes filmes: a dependência da temperatura do substrato e a dependência da concentração de carbono na mistura gasosa. Na terceira parte, no intuito de se entender melhor as reações químicas envolvidas na fase gasosa, o pacote computacional CHEMKIM é usado para simular os experimentos realizados. Finalizando, é feita uma comparação entre os resultados experimentais e os simulados computacionalmente. Os resultados obtidos por esta tese revelam que o mecanismo de crescimento do NCD é o mesmo do MCD, porém, com uma maior competição entre as fases de crescimento do carbono  $sp^3$  (diamante) e  $sp^2$  (grafite). Em condições com alta concentração de gás inerte, onde é possível obter grãos ultranancristalino, a competição parece ser tão elevada que o processo de ativação (que têm dependência com a temperatura) favorece o crescimento da fase  $sp^2$  em detrimento da fase  $sp^3$ , principalmente em altas temperaturas.



# DIAMOND NANOSTRUCTURES GROWTH

## ABSTRACT

The behavior of diamond crystallite size decreasing down to nanometer scale has been subject of many pioneering studies. A major advance was achieved with the addition of inert gas into typical microcrystalline diamond (MCD) deposition conditions. This discovery provided a route to control the microstructure of the diamond film, leading to thick and smooth nanocrystalline diamond (NCD). Even though the inert gas addition is being broadly used and engineered in the development of many applications, the changes in the chemical physical processes occurring during the diamond deposition are not yet well understood. The question of why the NCD grows at this condition has actually been subject of many discussions. This thesis has been developed around this important theme. In order to advance in the elucidation of this process, the comparison of the experiments with and without an inert gas is necessary. This thesis, first, reviews the growth of diamond microstructures (without the addition of an inert gas), the influence of inert gas addition in this environment, and the diamond growth models. Second, experiments are performed by studying two of the most fundamental parameters to uncover the basic chemical process: the dependence on substrate temperature and the dependence on carbon content in the gas mixture. Third, the CHEMKIM software package is used to simulate the experimental results in order to gain insight into the major reactions occurring within the gaseous phase. Finally, it performs a comparison between computational simulation and experimental results. The results obtained reveals that the mechanism for NCD growth is most probably the same of MCD growth, but with a higher competition with the growth of  $sp^3$  (diamond) and  $sp^2$  (graphitic) carbon phases. At the extreme condition of ultrananocrystalline diamond (UNCD) growth the competition appears to be so high that the activation process (temperature dependence) favors the preferential growth of  $sp^2$  phase, instead of  $sp^3$ , at the high temperature end.



## SUMÁRIO

Pág.

### LISTA DE FIGURAS

### LISTA DE TABELAS

### LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

### LISTA DE SÍMBOLOS

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>27</b>
1.1 Objetivos.....	29
1.2 Desenvolvimento da tese.....	30
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>33</b>
2.1 Ambiente de crescimento de diamante.....	33
2.1.1 Microestruturas.....	38
2.1.2 Função do hidrogênio atômico.....	41
2.1.3 Nanoestruturas.....	43
2.1.4 Função do argônio.....	45
2.2 Modelos de crescimento de diamante.....	49
2.2.1 Modelo de balanço dinâmico.....	50
2.2.2 Modelo termodinâmico fora do equilíbrio.....	51
2.2.3 Modelos moleculares.....	52
2.3 Energia de ativação.....	62
<b>3. EXPERIMENTOS.....</b>	<b>65</b>
3.1 Influência da temperatura do substrato.....	65
3.1.1 Diamante microcristalino.....	67
3.1.2 Diamante nanocristalino.....	73
3.1.3 Diamante ultrananocristalino.....	82
3.2 Influência da concentração de metano na deposição de UNCD.....	101
<b>4. SIMULAÇÃO DA FASE GASOSA.....</b>	<b>115</b>
4.1 Solução numérica e condições de contorno.....	116
4.2 Resultados obtidos.....	117
<b>5. CORRELAÇÃO ENTRE SIMULAÇÃO E EXPERIMENTOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METANO NA FASE GASOSA.....</b>	<b>125</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>131</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>131</b>
<b>APÊNDICE A - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS .....</b>	<b>135</b>
A.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	150
A.2 Espectroscopia de espalhamento Raman.....	151
A.3 Difratometria de raios-X.....	151
<b>APÊNDICE B - REAÇÕES CONSIDERADAS NA FASE GASOSA .....</b>	<b>153</b>
<b>APÊNDICE C - PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>157</b>



## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 – Diagrama de fase do carbono. Os pontos internos são de dados coletados experimentalmente (KNOW, PARK; 2007) das referências: ■ (LOU, 2003) □ (LOU, 2003) Δ (KRAFT; NICKEL, 2000) ▲ (GOGOTSI, 1996) e ○ (GOGOTSI et al., 2001)..	33
2.2 – Esquema do reator MWCVD .....	35
2.3 – Esquema do reator HFCVD utilizado nesta tese. ....	36
2.4 – Esquema do processo de crescimento de diamante artificial, onde vários processos de transporte são indicados: (a) difusão, (b) convecção forçada pelo fluxo laminar, (c) convecção natural, (d) difusão através da camada limite, (e) adsorção e desorção, (f) difusão superficial. ....	38
2.5 – Esquema do reator desenvolvido por Martin <i>et al.</i> (1990).....	40
2.6 – Mapa composicional de um sistema HFCVD. Tamanho do cristal obtido com relação às concentrações relativas de argônio, hidrogênio e metano. Adaptado de May e Mankelevich (2006) .....	44
2.7 – Imagens de MEV das diferentes morfologias de filmes de diamante obtidos em reator HFCVD e usando as seguintes misturas: (MCD) 2% de CH <sub>4</sub> e 98% de H <sub>2</sub> , (NCD) 75% de Ar, 0.5% de CH <sub>4</sub> e 24.5% de H <sub>2</sub> e (UNCD) 90% de Ar, 1% de CH <sub>4</sub> e 9% de H <sub>2</sub> .....	46
2.8 – Espectros Raman correspondente aos filmes da Figura 2.7. Excitação do laser em 514.5 nm .....	47
2.9 – Taxa de crescimento do diamante em função da concentração de argônio, obtido em um sistema HFCVD. Adaptado de Jones <i>et al.</i> (2003).....	48
2.10 – Primeiro modelo do ambiente CVD. Adaptado de Davis (1993).....	50
2.11 – Variação da fase preferencial de crescimento do carbono em relação à concentração de hidrogênio atômico, neste experimento foi utilizada pressão parcial de 50 torr e 2000°C de temperatura. Adaptado de Davis (1993).....	52
2.12 – Mecanismo de crescimento proposto por Tsuda <i>et al.</i> (1986) (a) Ilustração da adição de dois radicais metilas em dois sítios adjacentes. (b) A incorporação complementar de quatro radicais metilas na superfície de crescimento (SPEAR; DISMUKES, 1994) .....	53
2.13 – Mecanismo de crescimento proposto por Frenklach e SPEAR (1988). Ilustração esquemática da adição de duas moléculas de acetileno adjacentes para uma superfície (a) (111) e (b) (111), (110) e (100) (SPEAR; DISMUKES, 1994) ....	54
2.14 – Mecanismo de crescimento proposto por Harris. (a) Sítio ativo produzido pela abstração de hidrogênio, (b) Adição do radical metila no sitio ativo, (c) próxima abstração do hidrogênio produzindo (c) ou (d), terceira abstração do hidrogênio produzindo (e) que é transformado imediatamente em (f) (SPEAR; DISMUKES, 1994).....	55
2.15 – Concentração e temperatura das várias espécies consideradas na fase gasosa em função da distância entre o centro do substrato (z = 0) e filamento (z = 5.5 mm). Esta simulação foi realizada para um reator com 100 torr de pressão e uma mistura gasosa contendo [Ar]/([Ar]+[H <sub>2</sub> ]) = 80% e [CH <sub>4</sub> ]/([H <sub>2</sub> ]+[CH <sub>4</sub> ]) = 1.5% (MAY <i>et al.</i> , 2007)..	59

2.16	– Taxa de crescimento e tamanho do cristal, calculada e medida, em função da distância $x$ do centro do substrato (MAY <i>et al.</i> , 2007).....	61
2.17	– O gráfico de $\ln k$ contra $1/T$ é uma reta quando a reação segue o comportamento descrito pela equação de Arrhenius. O coeficiente angular é $-E_a/R$ e a intersecção em $1/T=0$ é $\ln A$ .....	63
2.18	– Perfil de energia para uma reação. A altura da barreira entre os reagentes e os produtos é a energia de ativação do sistema (ATKINS, 2004) .....	63
3.1	– Esquema desenvolvido para o porta substrato.....	70
3.2	– Gráfico de Arrhenius: taxa de crescimento mássica calculada versus o inverso da temperatura do substrato ■ neste trabalho e ○ por Corat <i>et al.</i> (1997). Ambiente típico de crescimento de MCD .....	72
3.3	– Imagem MEV da superfície das amostras de MCD .....	73
3.4	– Imagem MEV da superfície das amostras obtidas em um ambiente de crescimento de NCD sob a temperatura do substrato de: (a) 550, (b) 600, (c) 650, (d) 700, (e) 750 e (f) 800°C. ....	74
3.5	– Imagem MEV da seção transversal das amostras da Figura 3.4. Temperatura do substrato de: (a) 550, (b) 600, (c) 650, (d) 700, (e) 750 e (f) 800°C.....	74
3.6	– Espectro Raman da superfície das amostras obtidas em um ambiente de crescimento de NCD.....	74
3.7	– Espectros de difração de Raios X da superfície das amostras obtidas em um ambiente de crescimento de NCD. O espectro interno revela picos nos ângulos a $2\theta=44^\circ$ , $75.5^\circ$ e $91.73^\circ$ correspondentes a difrações do plano do diamante (111), (220) e (311), respectivamente. O espectro maior corresponde à região do plano do diamante (111) depositado nas diferentes temperaturas.....	76
3.8	– Gráfico de Arrhenius: temperatura do substrato versus taxa de crescimento calculada pela espessura: ● neste trabalho, ◇ por McCauley <i>et al.</i> (1998), □ por Kulisch <i>et al.</i> (2006) e Δ por Potocky <i>et al.</i> (2006). Ambiente típico de crescimento de NCD.....	77
3.9	– Gráfico de Arrhenius: temperatura do substrato versus taxa de crescimento calculada pela: ■ incorporação de massa ( $E_a=10$ kcal/mol) e pela ○ espessura do filme ( $E_a=8$ kcal/mol). Ambiente típico de crescimento de NCD.....	78
3.10	– Gráfico de Arrhenius: temperatura do substrato versus taxa de crescimento calculada pela espessura, dois grupos de experimentos são apresentados: ○ obtido com filamentos de $123 \mu\text{m}$ , ■ $125 \mu\text{m}$ de diâmetro e ◇ evoluído por Xiao <i>et al.</i> (2004). Ambiente típico de crescimento de UNCD. ....	81
3.11	– Gráfico de Arrhenius: temperatura do substrato versus taxa de crescimento calculada pela massa, dois grupos de experimentos são apresentados: obtido com filamentos de ○ $123 \mu\text{m}$ e ■ $125 \mu\text{m}$ de diâmetro. ....	84
3.12	– Imagem MEV da superfície das amostras obtidas em um ambiente de crescimento de UNCD, usando filamentos de $123 \mu\text{m}$ , sob a temperatura do substrato de: (a) 550, (b) 600, (c) 650, (d) 700, (e) 750 e (f) 800°C. (g1), (g2) e (g3) são imagens em diferentes ampliações obtidas da mesma amostra a 850°C .....	85
3.13	– Imagem MEV da seção transversal das amostras da Figura 3.12. Temperatura do substrato de: (a) 550, (b) 600, (c) 650, (d) 700, (e) 750 e (f) 800 °C.....	87
3.14	– Espectro Raman usando um laser de (a) $\lambda=514.5$ nm e (b) $\lambda=325$ nm, da superfície das amostras da Figura 3.12.....	88

3.15	– Deconvolução do espectro Raman da Figura 3.14.b em função das bandas D e G do grafite, do transpoliacetileno e do pico do diamante .....	91
3.16	– Relação $I_D$ por $I_G$ das bandas demonstrada na Figura 3.15 .....	92
3.17	– Espectros de difração de Raios X da superfície das amostras da Figura 3.11. O espectro interno revela picos nos ângulos a $2\theta=44^\circ$ , $75.5^\circ$ e $91.73^\circ$ correspondentes a difrações do plano do diamante (111), (220) e (311), respectivamente. O espectro maior corresponde à região do plano do diamante (111) depositado nas diferentes temperaturas .....	93
3.18	– Espectros Raman das amostras obtidas por McCauley <i>et al.</i> (1998).....	97
3.19	– Difratomia de raios-x das amostras obtidas por Kulisch <i>et al.</i> (2006).....	98
3.20	– Variação da massa específica do filme em função da temperatura do substrato das amostras da Figura 3.12 .....	100
3.21	– Gráfico de Arrhenius: temperatura do substrato versus taxa de crescimento calculada pela espessura. Comparação entre as diferentes concentrações de metano usadas neste trabalho e diferentes trabalhos. Ambiente de crescimento composto de 90% de Ar, típico de deposição de UNCD.....	103
3.22	– Gráfico de Arrhenius: temperatura do substrato versus taxa de crescimento calculada pela massa. Comparação entre as diferentes concentrações de metano usadas neste trabalho. Ambiente de crescimento composto de 90% de Ar, típico de deposição de UNCD .....	104
3.23	– (a) Espectro Raman, usando $\lambda$ de 514.5 nm, e (b) tamanho do grão calculado, através dos espectros de raios-x, do diamante. Amostras obtidas a 0.5% de $CH_4$ , 9.5% de $H_2$ e 90% Ar.....	105
3.24	– (a) Espectro Raman, usando $\lambda$ de 514.5 nm, e (b) tamanho do grão calculado, através dos espectros de raios-x, do diamante. Amostras obtidas a 0.25% de $CH_4$ , 9.75% de $H_2$ e 90% de Ar.....	105
3.25	– Imagem MEV da superfície das amostras obtidas em um ambiente de crescimento de UNCD sob a temperatura do substrato de $750^\circ C$ , usando uma mistura gasosa de 90% de argônio e (a) 0.125%, (b) 0.25%, (c) 0.5%, (d) 1%, (e) 1.5% e (f) 2% de metano balanceado com hidrogênio.....	107
3.26	– Espectro Raman de segunda ordem, usando $\lambda=514.5$ nm, das amostras da Figura 3.25 .....	108
3.27	– Concentração de metano versus taxa de crescimento calculada pela espessura do filme, obtidas a temperatura do substrato de $750^\circ C$ . Ambiente de crescimento composto de 90% de Ar, típico de deposição de UNCD.....	109
3.28	– Concentração de metano versus taxa de crescimento calculada pela diferença de massa da amostras, obtidas a temperatura do substrato de $750^\circ C$ . Ambiente de crescimento composto de 90% de Ar, típico de deposição de UNCD .....	110
3.29	– Gráfico obtido por Bühlmann <i>et al.</i> (1999) em um ambiente de crescimento composto de hidrogênio e metano, típico de deposição de MCD. As morfologias apresentadas são: $\blacklozenge$ facetada, $\circ$ <i>ballas-like</i> e $\blacksquare$ grafítica .....	112
4.1	– Imagem esquemática da malha unidimensional considerada neste trabalho.....	117
4.2	– Frações molares aqui simuladas em comparação com as frações molares medidas experimentalmente por Dandy e Coltrin (1994). Ambiente de crescimento de microestruturas de diamante.....	119

4.3	– Frações molares aqui simuladas em comparação com as frações molares obtidas por May e Mankelevich (2006). Ambiente de crescimento de nanoestruturas de diamante .....	120
4.4	– Frações molares aqui simuladas para um ambiente de crescimento de (a) MCD (99% de hidrogênio e 1% de metano) e (b) UNCD (90% de argônio. 9% hidrogênio e 1% de metano).....	123
5.1	– Frações molares obtidas por simulação para: <i>símbolos abertos</i> - o ambiente de crescimento de MCD, sem argônio; <i>símbolos cheios</i> - para o ambiente de crescimento de UNCD, com 90% de argônio e balanço de hidrogênio .....	126
5.2	– Taxa de crescimento versus concentração de metano: <u>em azul</u> - do ambiente de crescimento de MCD (sem argônio) obtido por Bühlmann <i>et al.</i> (1999); <i>em preto</i> - do ambiente de crescimento de UNCD (90% de argônio e balanço de hidrogênio) obtido neste trabalho .....	127

## LISTA DE TABELAS

	<b><u>Pág.</u></b>
3.1 – Comparação das propriedades do UNCD e NCD crescido em diferentes temperaturas do substrato. ....	94
B.1 – Reações consideradas na fase gasosa. ....	154



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CVD	Deposição Química a partir da Fase Vapor, do inglês <i>Chemical Vapor Deposition</i>
DIMARE	Diamante e Materiais Relacionados
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LAP	Laboratório Associado de Plasma
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ITA	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
FAPESP	Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo
MCD	Diamante Microcristalino, do inglês <i>Microcrystalline Diamond</i>
NCD	Diamante Nanocristalino, do inglês <i>Nanocrystalline Diamond</i>
UNCD	Diamante Ultrananocristalino, do inglês <i>Ultrananocrystalline Diamond</i>
HFCVD	Deposição Química a partir da Fase Vapor Assistida por Filamento Quente
MWCVD	Deposição Química a partir da Fase Vapor Assistida por Plasma de Microondas
UV	Ultra Violeta
AFM	Microscopia Eletrônica de Força Atômica, do inglês <i>Atomic Force Microscopy</i>
REMPI	Ionização Multifotônica Aumentada por Ressonância
OES	Espectroscopia de Emissão Ótica
LRI	<i>Laser Reflection Interferometry</i>



## LISTA DE SÍMBOLOS

$\lambda$	Comprimento de onda
$G_m$	Taxa de crescimento calculada pela incorporação de massa no filme
$G$	Taxa de crescimento calculada pela espessura do filme
$E_a$	Energia de ativação
$T$	Temperatura
$T_s$	Temperatura do substrato
$k$	Constante da velocidade
$R$	Constante dos gases
$A$	Fator pré-exponencial ou fator de frequência
$t$	Tempo de deposição
$\Phi$	Área da amostra
$L_{hkl}$	Tamanho médio do grão calculado a partir do espectro de raios-x
$B$	Largura a meia altura
$\theta$	Ângulo de Bragg
$K$	Constante dependente da morfologia do material



## 1. INTRODUÇÃO

Esta tese é realizada dentro da linha de pesquisa e desenvolvimento na área de crescimento por deposição química da fase vapor, (do inglês *Chemical Vapor Deposition*, CVD), de filmes de diamante, inserido no grupo Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Ela é resultado de um importante trabalho de colaboração entre o Laboratório Associado de Sensores de Materiais (LAS) e o Laboratório Associado de Plasma (LAP). Colaboração essa que foi essencial para o desenvolvimento da simulação computacional apresentada, uma vez que o LAP possui experiência em desenvolvimento de trabalhos teóricos e o grupo DIMARE, por sua vez, é detentor de reconhecida experiência em trabalhos relacionados à obtenção e estudos de deposição de filmes de diamante CVD.

Desde 1991 o INPE vem desenvolvendo a área de crescimento de filmes de diamante em reatores CVD, sendo que o grupo DIMARE foi iniciado pelos Drs. Vladimir Jesus Trava-Airoldi e Evaldo José Corat. O objetivo principal do grupo é o de introduzir a pesquisa em crescimento de diamantes CVD na tecnologia de satélites do INPE. Esta pesquisa tem sido calcada na busca do entendimento dos princípios básicos do processo, mas com o objetivo final de obter produtos aplicáveis. O grupo obteve sucesso, tanto em contribuições fundamentais quanto no desenvolvimento de aplicações. Contribuições estas que são traduzidas nos inúmeros trabalhos de mestrado e doutorado, como também de iniciação científica. Esta tese, inserida neste contexto, representa o início dos trabalhos visando o estudo do ambiente de crescimento de filmes nanoestruturados de diamante dentro deste grupo.

O estudo do crescimento de filmes de diamante nanoestruturados é atualmente assunto de grande interesse científico (SHENDEROVA; GRUEN, 2006; DAS; SINGH, 2007; GRUEN, 1999). O interesse pela obtenção destes filmes com menor tamanho de grão, chamados de diamante nanocristalino (NCD) e ultrananocristalino (UNCD), provêm da constatação de várias propriedades superlativas, em comparação com o diamante

microcristalino (MCD), como por exemplo: estes filmes possuem menor valor de coeficiente de atrito, o que é altamente desejável para aplicações tribológicas (KRAUSS *et al.*, 2001); maior área superficial o que é desejável em aplicações eletroquímicas, pois melhora a atividade catalítica (ALMEIDA *et al.*, 2007); excelente compatibilidade biológica (BAJAJ *et al.*, 2007); maior adesão ao substrato, ideal para aplicações na indústria de ferramentas (SUMANT *et al.*, 2005); alta condutividade térmica (WILLIAMS, 2006); transparência no espectro do visível, podendo ser usado como janela óptica e é o único capaz de incorporar dopantes do tipo n (BHATTACHARYYA *et al.*, 2001) fazendo dele um atrativo semiconductor candidato a futuras aplicações na área de eletrônica. Além disso, o diamante é um material nobre, com uma resistência química insuperável, que somente apresenta problemas de corrosão com o oxigênio em altas temperaturas (acima de 800°C). Com todo este potencial o diamante, particularmente o NCD e UNCD, se tornou objeto de inúmeros estudos para muitas aplicações.

Este potencial de aplicações revela o quão decisiva vem sendo atualmente a investigação minuciosa das etapas de formação destes filmes. Os parâmetros de crescimento e o entendimento das condições experimentais são importantes para garantir a aplicação desejada. No processo de crescimento é de vital importância que se conheça, ou pelo menos que se tente esclarecer, o mecanismo através do qual ocorre a deposição do diamante. Uma importante variável a ser considerada neste caso, pouco explorada no caso de nanoestruturas de diamante e por conseqüência o foco principal desta tese, é a “energia de ativação do sistema”, que representa a barreira energética necessária para que a reação de formação do filme ocorra. A proposta desta tese é a realização de um estudo detalhado desta energia de ativação, em função dos principais parâmetros de ativação do meio, bem como de sua influência no crescimento de filmes de diamante com diferentes tamanhos de grãos.

É importante salientar que pouco se sabe sobre o processo de crescimento de filmes de diamante nano-estruturados e que esta tese, e os artigos publicados derivados da mesma, representam o primeiro estudo sistemático da energia de ativação em função de parâmetros como concentração de argônio, metano e as principais espécies químicas

envolvidas na formação do filme. Este campo encontrava-se completamente aberto, pois estava pouquíssimo estudado no momento em que esta tese foi proposta. Sendo assim, foi natural a idéia de se estudar este tema. Tendo em vista todas estas considerações, esta tese tem o caráter inovador para a comunidade científica, mostrando-se ser uma contribuição relevante ao colocar mais uma peça fundamental no quebra cabeça do processo de crescimento de diamante.

## 1.1 Objetivos

No desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, figuram como principais objetivos o estudo da energia de ativação de filmes de diamante nano-estruturados em função de parâmetros como: concentração de argônio, concentração de metano, taxa de crescimento e concentração de espécies reativas presentes no meio. Este estudo é proposto com a finalidade de se compreender os mecanismos de crescimento de diamante com diferentes tamanhos de grãos pela técnica de deposição CVD. Para tanto, nesta tese, será utilizado um reator de crescimento de filmes de diamante previamente montado e técnicas de caracterização superficial dos filmes obtidos como: difração de raios-X, espectroscopia de espalhamento Raman, microscopia eletrônica de varredura e força atômica.

No que concerne à deposição dos filmes de diamante será utilizado um reator de filamento quente, conhecido na literatura como HFCVD (do inglês *Hot Filament Chemical Vapor Deposition*). O uso deste tipo de reator é fundamental para o entendimento do mecanismo de crescimento destes filmes, uma vez que apresenta um processo puramente térmico de ativação da fase gasosa. Outros processos seriam mais complexos de ser estudados e simulados computacionalmente. Além de possuir esta característica, reatores do tipo HFCVD são de fácil manuseio e têm se mostrado, através da literatura e da vasta experiência desenvolvida no grupo, eficiente na deposição de micro e nanoestruturas de diamante.

Em se tratando da caracterização, será realizada uma ampla caracterização do filme obtido, através do estudo da contribuição das fases grafite e diamante formados durante a deposição. O tamanho do grão das amostras deverá ser quantificado, bem como sua rugosidade. Para determinação da energia de ativação do sistema, a taxa de crescimento deverá ser analisada em função da espessura do filme e da diferença de massa da amostra antes e depois da deposição. Os resultados obtidos serão comparados com resultados obtidos para microestruturas de diamante. Espera-se que esta comparação dê subsídios para se entender a energia de ativação e a morfologia a ser encontrada.

Além da obtenção e caracterização do substrato, outro objetivo específico deste trabalho de pesquisa, é a simulação computacional da fase gasosa. Através da simulação, pretende-se obter uma maior compreensão dos fenômenos físicos e químicos observados experimentalmente, bem como o papel das principais espécies químicas envolvidas no processo de deposição do diamante CVD.

Finalizando, pretende-se realizar uma comparação entre os resultados simulados computacionalmente e obtidos experimentalmente. Tal comparação tem como principal objetivo o entendimento de como o crescimento de diamante, com diferentes tamanhos de grãos, se processa em laboratório. O intuito desta comparação é fornecer subsídios para que os grupos de pesquisa possam aperfeiçoar os parâmetros de crescimento de diamante CVD, de forma a obter filmes de qualidade cada vez maior, e com melhores propriedades mecânicas, óticas, etc. Isto propiciará que outras áreas sejam envolvidas futuramente neste estudo pelo interesse tecnológico despertado.

## **1.2 Desenvolvimento da tese**

No escopo da tese apresenta-se uma visão geral de como hoje se encontra o estudo de crescimento de filmes contendo cristais de diamante. Com este intuito, o Capítulo 2 foi dividido em duas seções. Na primeira seção é apresentada uma revisão sobre o ambiente de crescimento de micro e nanoestruturas de diamante. É discutida a importante função do hidrogênio atômico no ambiente de crescimento e ainda demonstrada como a

morfologia do filme obtido via CVD é fortemente influenciada pela concentração de argônio adicionada na mistura gasosa reacional. Na segunda seção é feita uma revisão bibliográfica concernente a modelos de crescimento de filmes de diamante e também uma discussão quanto à principal espécie precursora do carbono na superfície de crescimento. Para isso são demonstrados os diversos modelos de crescimento já apresentados na literatura para explicar a deposição preferencial do carbono com ligação do tipo  $sp^3$  (diamante) em um ambiente onde a grafite é a fase estável. Na última seção é descrita uma das formas de se estudar a ativação do processo de deposição dos filmes. É importante salientar que toda revisão bibliográfica realizada neste capítulo é de grande importância para esta tese, pois, como mais a frente será demonstrado, serve de base para o entendimento dos experimentos e simulações aqui realizados.

No Capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos utilizados durante o desenvolvimento do trabalho experimental. Neste capítulo também são apresentados os resultados relacionados à caracterização morfológica e estrutural das amostras obtidas. As caracterizações morfológicas foram realizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e força atômica (AFM) e as estruturais foram realizadas pela técnica de difração de raios-X e espectroscopia de espalhamento Raman. Na primeira seção é realizado um estudo sistemático da influência da temperatura do substrato em diferentes ambientes de crescimento de filmes de diamante: primeiramente um ambiente rico em gás hidrogênio, ideal para deposição de MCD; posteriormente um ambiente contendo o gás argônio, ideal para deposição de NCD; e finalmente um ambiente rico em gás argônio, ideal para deposição de UNCD. Ainda nesta seção é realizada uma comparação entre os resultados obtidos com este trabalho e os da literatura para se compreender as diferenças observadas entre estes três típicos ambientes de crescimento. Através deste estudo foi encontrado que o ambiente de crescimento de UNCD apresenta uma tendência de crescimento diferente do MCD e NCD. Este resultado foi essencial para definição da segunda seção, onde é estudada a influência da concentração do gás metano na deposição de UNCD.

No Capítulo 4 são apresentados os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento da simulação numérica computacional da fase gasosa. O capítulo apresenta as condições

de contorno consideradas, o método utilizado para a solução numérica e os resultados obtidos nos três diferentes ambientes de crescimento considerados nesta tese. A influência da temperatura da fase gasosa, pressão na câmara e concentração de metano e argônio é apresentada em função das frações molares das principais espécies químicas envolvidas. Finalizando, uma discussão é feita com base nos resultados obtidos neste trabalho e observados na literatura.

No Capítulo 5 é feita uma comparação entre a fase gasosa simulada (Capítulo 4) e os resultados experimentais obtidos (Capítulo 3). Este capítulo é o principal desta tese, pois destaca uma das principais contribuições deste trabalho para o entendimento do processo de deposição de diamante CVD.

Finalizando o Capítulo 6 sumariza e conclui todos os resultados discutidos e apresenta as perspectivas futuras para a continuidade deste trabalho. Dois apêndices também são colocados: o primeiro contém uma breve descrição das técnicas de caracterização usadas no desenvolvimento dos experimentos (Capítulo 3) e o segundo é referente às reações químicas consideradas na fase gasosa e suas constantes usadas na simulação (Capítulo 4).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Ambiente de crescimento de diamante

O ambiente de crescimento de diamante é termodinamicamente estável apenas em altas pressões e temperatura (LIU; DANDY, 1995; BUNDY *et al.*, 1996). A forma cristalina estável do carbono à temperatura ambiente e pressão atmosférica é a grafite, como mostrado em parte do diagrama de fases do carbono na Figura 2.1. A tecnologia para se obter filme de diamante em laboratórios de pesquisa passou a ser amplamente utilizada somente depois da descoberta de uma região metaestável, onde o diamante tem preferência sobre a formação da grafite. A primeira publicação científica que descreveu a produção de diamante nesta região foi de um grupo japonês no início dos anos 80 (MATSUMOTO *et al.*, 1982). Eles foram os primeiros a demonstrar que, providos de certas condições que têm de ser mantidas durante o processo de deposição, é possível o crescimento de filmes de diamante em reatores CVD.

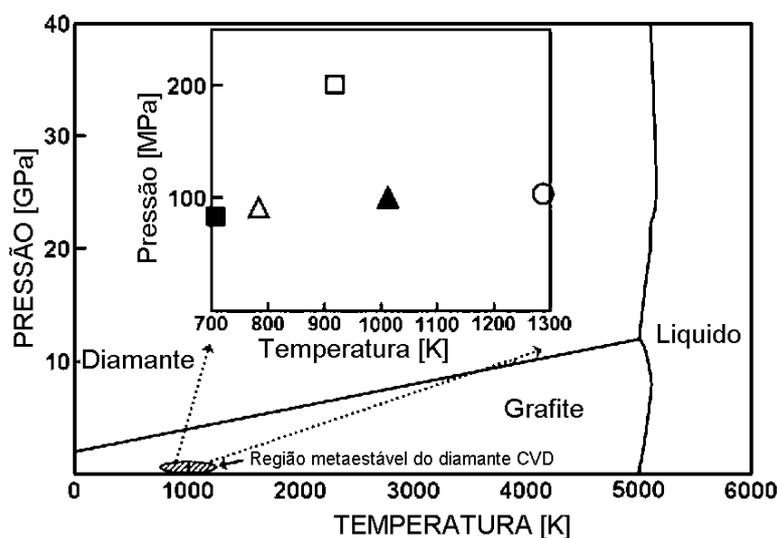


Figura 2.1 – Diagrama de fase do carbono. Os pontos internos são de dados coletados experimentalmente (KNOW; PARK, 2007) das referências: ■ (LOU, 2003) □ (LOU, 2003) △ (KRAFT; NICKEL, 2000) ▲ (GOGOTSI, 1996) e ○ (GOGOTSI *et al.*, 2001).

A principal condição necessária para se obter diamante CVD é a presença de uma fase gasosa em não equilíbrio na região onde se pretende depositar o filme. Esta condição de não equilíbrio é alcançada através da ativação do gás. O processo de ativação é a principal diferença entre os vários métodos de crescimento de diamante hoje disponíveis. Este processo pode ser térmico, por plasma, por radiação UV, por laser, por combustão ou ainda uma combinação destes. Existem três métodos que são os mais usados e desenvolvidos até o presente momento: (i) aquecimento externo (como no caso do HFCVD); (ii) ativação por plasma (como no caso do MWCVD do inglês *Microwave Assisted Chemical Vapor Deposition*) e (iii) uma combinação de ativação térmica e química (como no caso da tocha de CVD). No caso específico da deposição de nanoestruturas de diamante, os métodos mais usados pela comunidade científica são HFCVD e MWCVD.

A deposição química a vapor assistida por plasma de microondas (MWCVD) é o método mais usado, apesar de ser mais caro que o HFCVD. Sua popularidade deriva de sua eficácia na dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico e na formação de espécies precursoras do crescimento, etapas fundamentais na deposição do filme, favorecendo assim a formação de filmes com elevada taxa de crescimento e qualidade. Essas características são especialmente importantes no caso de deposição de nanoestruturas de diamante, onde uma menor concentração de hidrogênio molecular é usada na alimentação do reator. Além disso, a grande vantagem deste sistema em relação ao HFCVD é o fato dele aceitar várias misturas gasosas, incluindo misturas com oxigênio, e o fato dele não ter nenhum filamento, o que favorece a deposição de diamantes livres de contaminantes, ideal para aplicações eletrônica, por exemplo.

Na Figura 2.2 apresenta-se o esquema de um reator de plasma CVD de microondas, onde o arranjo da câmara é tal que o máximo do campo elétrico é centrado no meio do tubo de descarga, criando assim uma bola de plasma estável nesta posição. O tamanho da bola de plasma, e conseqüentemente a área de deposição, pode ser alterado pelo comprimento de onda do microondas. Para plasmas de 2.45 GHz e 915 MHz, a área de deposição máxima é em torno de 25 cm<sup>2</sup> e 180 cm<sup>2</sup>, respectivamente (SILVA, 2001).

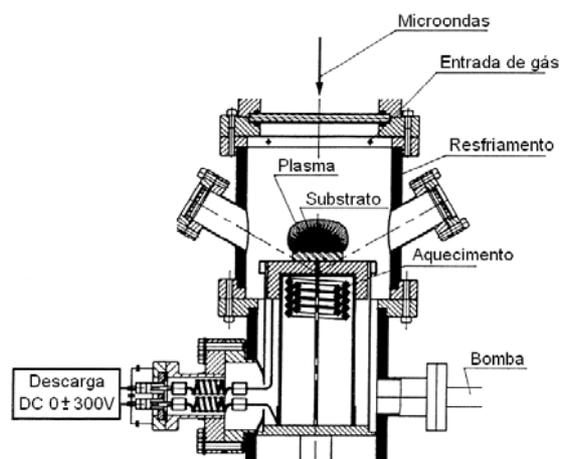


Figura 2.2 – Esquema do reator MWCVD.

A deposição química por filamento quente é o método experimental mais econômico e fácil de operar entre todos os outros métodos e também produz diamante de muito boa qualidade. Suas principais desvantagens são a limitação do uso do oxigênio na fase gasosa devido à oxidação do filamento e a contaminação do filme provocada pelo filamento. Para filmes a serem usados na aplicação mecânica, as impurezas metálicas, que neste caso atingem ordens de 10 ppm<sup>a</sup>, não significam problemas. No entanto, é inaceitável para aplicações eletrônicas. Portanto, para aplicações onde esta pequena contaminação não apresente problemas, este é o método ideal, pois apresenta baixo custo e é de fácil escalonamento.

O reator HFCVD é o mais usado na maioria dos trabalhos científicos que tratam dos aspectos físicos e químicos do mecanismo de crescimento do diamante, devido sua natureza ser predominantemente térmica e de fácil entendimento. Outros reatores são mais complexos de serem estudados e principalmente simulados computacionalmente. Como o HFCVD tem se mostrado eficiente na deposição de micro e nano estruturas (MATSUMOTO *et al.*, 1982; AMORIM *et al.*, 2009; MAY 2006), este é o método mais empregado nesta espécie de estudo.

Na Figura 2.3 apresenta-se o esquema de um reator CVD de filamento quente. Como demonstrado, é usada uma bomba de vácuo que se mantém continuamente ligada

---

<sup>a</sup> partes por milhão.

durante a deposição enquanto os gases são inseridos a taxas cuidadosamente controladas (normalmente com um fluxo total em torno de 100 sccm<sup>b</sup>). A pressão na câmara é mantida aproximadamente na ordem de 30-50 Torr, enquanto o substrato é aquecido na ordem de 700 a 900°C. O filme é mantido a alguns milímetros abaixo do filamento, que é aquecido a temperaturas de aproximadamente 2200°C. O material usado no filamento é na maioria das vezes tungstênio, que reage com o gás do processo absorvendo carbono e formando carbetos de tungstênio. Isso é desejável, pois muda a resistividade do material, fazendo com que ele atinja maiores temperaturas. No entanto, o fragiliza diminuindo assim seu tempo de vida. Por esta razão, normalmente o filamento é trocado a cada crescimento.

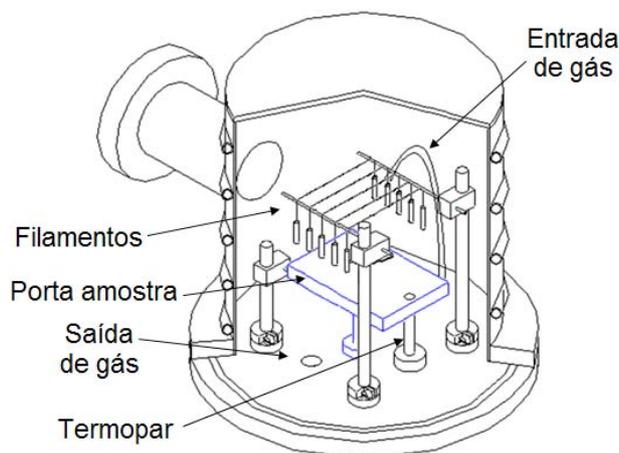


Figura 2.3 – Esquema do reator HFCVD utilizado nesta tese.

O crescimento do diamante sobre o substrato consiste basicamente da alimentação do reator com os reagentes, que são os gases da mistura na entrada. Normalmente esta mistura é composta por hidrogênio e uma pequena porcentagem de hidrocarboneto, para crescimento de MCD, e algum gás nobre, para crescimento de NCD (em geral acima de 50%) e UNCD (em geral acima de 90%). Essa mistura gasosa passa por uma região de ativação, onde ocorre a dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico ( $H_2 \rightarrow 2H^*$ ). A região de ativação (região reativa) compreende um volume acima do

---

<sup>b</sup> centímetro cúbico por minuto na CNTP.

substrato, onde vários fenômenos físicos e químicos podem ocorrer (Figura 2.4) como por exemplo:

- a) Difusão: transferência de calor, devido gradiente de temperatura e transporte de hidrogênio atômico, da região de ativação para o substrato;
- b) Convecção forçada: movimento do fluido impulsionado pelo fluxo de entrada;
- c) Convecção natural: movimento do fluido que surge devido ao alto gradiente de temperatura na região;
- d) Difusão através da camada limite: difusão de material na superfície de interação do fluxo do gás com o substrato;
- e) Adsorção e Desorção: processos físico-químicos que fazem parte do acoplamento das reações de superfície com a fase gasosa;
- f) Difusão na superfície: processo físico-químico de difusão superficial de espécies ativas.

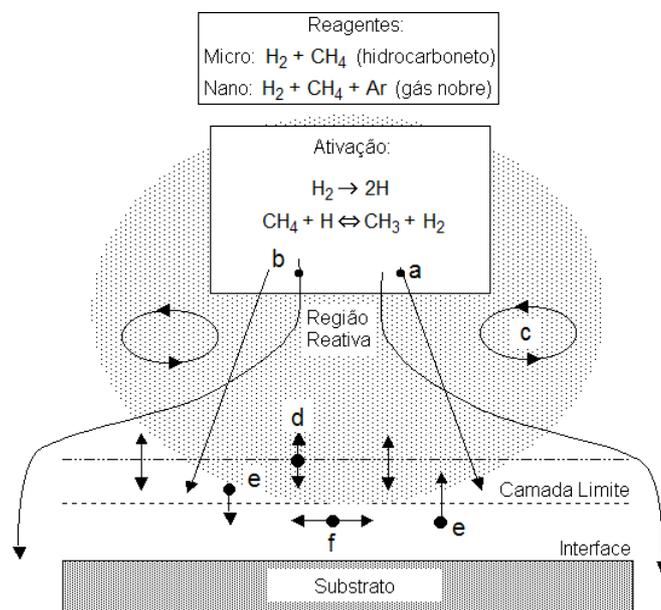


Figura 2.4 – Esquema do processo de crescimento de diamante artificial, onde vários ‘processos de transporte são indicados: (a) difusão, (b) convecção forçada pelo fluxo laminar, (c) convecção natural, (d) difusão através da camada limite, (e) adsorção e desorção, (f) difusão superficial.

Estas etapas são fundamentais para formação do filme, sendo as mesmas um dos principais agentes responsáveis pelo transporte da mistura gasosa, composta pelos reagentes, para a região reativa e desta para o substrato. A temperatura na fase gasosa varia de um método para outro, mas é tipicamente maior que 2200°C. Em temperaturas nesta ordem de grandeza, o gás é extremamente reativo e contém altas concentrações de radicais devido às diversas reações químicas que ocorrem.

### 2.1.1 Microestruturas

Levando em conta as reações químicas que ocorrem durante o crescimento e considerando a deposição de MCD, é atualmente aceito pela comunidade científica que

o crescimento do diamante pode ser expresso em três passos simples (NAZARETH; NEVES, 2001):



Onde  $C_D$  refere-se ao átomo de carbono preso a uma ligação do tipo  $sp^3$  (diamante) na superfície de crescimento e  $C_D H$  com a superfície hidrogenada. A Reação (1) representa a criação de um radical de superfície ( $C_D$ ) por um átomo de hidrogênio atômico. A Reação (2) é a recombinação de um átomo de hidrogênio atômico neste radical de superfície. Esta reação é muito exotérmica e é apontada como a principal responsável pelo aumento da temperatura do substrato, condição necessária para a adição de um hidrocarboneto (precursor de carbono). A Reação (3) representa a adição de um radical, principalmente  $CH_3^*$  (GOODWIN, 1991; HARRIS, 1990; CORAT; GOODWIN, 1993) ou uma molécula, como por exemplo:  $C_2H_2$ , no radical de superfície. Esta reação é a responsável pela incorporação de carbono à superfície. Sendo assim, subseqüentes reações de abstração de hidrogênio e adição de  $CH_x$  ou moléculas  $C_2H_y$  propagam o crescimento do filme.

No final da década de 80 e início de 90 foram realizados importantes estudos no intuito de se esclarecer qual a principal espécie precursora do carbono na superfície de crescimento do diamante. Muitas espécies foram estudadas (por exemplo  $CH_x$  ou  $C_2H_y$ ), cada uma com sua própria taxa de crescimento e propensão à formação de carbono do tipo não-diamante. Então foi observado que não somente a qualidade do filme, como a identificação das principais espécies envolvidas no processo de crescimento, pode depender das condições em que o diamante é formado. Alguns experimentos e simulações foram fundamentais no âmbito desta discussão, como por exemplo os experimentos realizados por Martin *et al.* (HARRIS; MARTIN, 1990; MARTIN; HILL, 1989; MARTIN; HILL, 1990). No intuito de se obter um maior controle das espécies a

serem criadas na região reativa sobre o substrato, Martin *et al.* (1990) desenvolveram um diferente método para deposição de diamante. Em seu aparato, uma mistura gasosa de hidrogênio e argônio escoam em alta velocidade até a descarga de microondas, que foi projetada para dissociar o hidrogênio molecular em hidrogênio atômico. À jusante desta descarga é feita a injeção de metano ( $\text{CH}_4$ ) ou acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) e o diamante é formado no substrato logo após esta injeção (Figura 2.5).

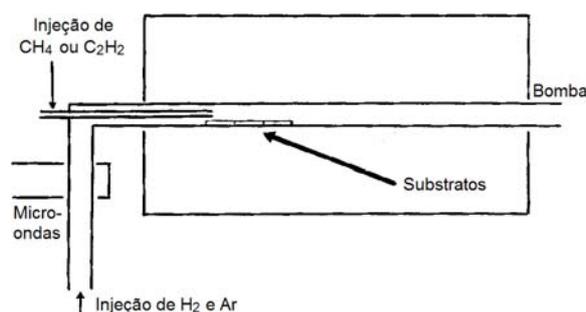


Figura 2.5 – Esquema do reator desenvolvido por Martin *et al.* (1990).

Fonte: Martin *et al.* (1990)

Este reator foi especialmente elaborado para que nem o metano e nem o acetileno passem pela descarga de microondas. Com isso, espera-se que a química da fase gasosa seja simplificada de modo que as espécies presentes na região de crescimento estejam intrinsecamente relacionadas ao metano ou acetileno adicionado. Simulação numérica computacional da fase gasosa também foi realizada e comparada com os experimentos obtidos. Deste estudo Martin *et al.* (1990) observou que os filmes de diamante crescidos sob a atmosfera de metano foram de mais alta qualidade e maior quantidade que os filmes crescidos sob a atmosfera de acetileno. Através deste resultado foi concluído que espécies do tipo  $\text{C}_2\text{H}_y$  podem ser um precursor de diamante, mas são precursores muito pobres em comparação com as espécies do tipo  $\text{CH}_x$ . Em todo caso, o trabalho comprova que o acetileno é o responsável pela maioria das ligações do tipo não-diamante observado nos filmes depositados e que os principais candidatos a precursor do carbono na superfície de crescimento de filmes de diamante é o metano ou o radical metila ( $\text{CH}_3^*$ ).

Outro importante experimento, no mesmo sentido, foi realizado por Harris e Weiner (1992). Neste experimento foi usada uma micro-ponta de quartzo acoplada a um espectrômetro de massa, que foi colocado estrategicamente logo acima do substrato. Foram feitas medidas variando a concentração de acetileno e metano com a pressão da câmara. Estas medidas foram comparadas com a taxa de crescimento das amostras. Foi encontrado neste trabalho que a ordem de reação da cinética de crescimento do diamante, com respeito ao radical metila, é de primeira ordem enquanto a do acetileno não. Finalmente os resultados obtidos sugeriram que existe apenas um pequeno relacionamento, ou até mesmo “nenhuma causa e efeito”, entre a cinética de crescimento do diamante e a concentração de acetileno.

O trabalho mais importante produzido nesta época foi o de Goodwin e Harris (GOODWIN, 1991; HARRIS; GOODWIN, 1993; GOODWIN, 1993; GOODWIN; GAVILLET, 1990). Utilizando-se de diferentes experimentos, em diferentes reatores de CVD, e da técnica de simulação numérica computacional, eles comprovaram que a principal espécie precursora do diamante é o  $\text{CH}_3^*$  (radical metila). Para maiores detalhes a cerca deste trabalho ver a seção 2.2.3. Este modelo foi comprovado por resultados experimentais obtidos por outros autores (HARRIS, 1990; CORAT; GOODWIN, 1993; HARRIS; MARTIN, 1990; MARTIN; HILL, 1989; MARTIN; HILL, 1990; HARRIS; WEINER, 1992), de tal maneira que a comunidade científica chegou a um consenso geral de que, em um ambiente favorável a deposição de microestruturas de diamante, o  $\text{CH}_3^*$  é a principal espécie precursora do carbono (MAY, 2000).

### **2.1.2 Função do hidrogênio atômico**

Das reações de crescimento do diamante, apresentadas acima, é possível notar que, mesmo sem considerar a espécie de carbono precursora, o hidrogênio atômico tem um importante papel no crescimento do diamante CVD, o que também o leva a ser considerado um componente crítico a ser estudado. É de conhecimento geral que uma

alta concentração de hidrogênio atômico leva à obtenção de filmes com boa qualidade e com tendência preferencial a deposição de MCD.

O estudo do mecanismo envolvido na nucleação e no crescimento do diamante mostra que a cinética química da deposição é extremamente complexa (BARBOSA *et al.*, 2009; MAY, 2000; NAZARETH; NEVES; 2001; GOODWIN, 1991; BERNARD *et al.*, 2004; MAY; MANKELEVICH, 2008), principalmente devido à competição pela deposição entre os carbonos com hibridização  $sp^3$  (diamante) e  $sp^2$  (grafite) e as diversas reações químicas que podem ocorrer. Nesse aspecto, o hidrogênio atômico desempenha um papel essencial, suprimindo a nucleação e o crescimento de estruturas gráficas (YARBROUGH; MESSIER, 1990; LIU *et al.*, 2007; LEE *et al.*, 1999). Isso acontece devido ao fato do hidrogênio atômico reagir com, ou atacar, a grafite 20 a 30 vezes mais rápido do que o diamante (AUCIELLO, 1986). Assim a grafite, e outras fases que não o diamante, são removidas do substrato. Outros aspectos importantes do hidrogênio atômico no crescimento do diamante seriam: (i) a conversão dos hidrocarbonetos da fase gasosa em radicais precursores, essenciais à formação do diamante (WACLAWSKI *et al.*, 1982; LEE *et al.*, 1999), (ii) a estabilização da superfície do substrato, mantendo a hibridização  $sp^3$  através da remoção da barreira termodinâmica que causa o crescimento de grafite em detrimento do diamante (LEE *et al.*, 1999; MAY, 2000); (iii) abstração do hidrogênio ligado aos hidrocarbonetos da superfície, que induz à criação de sítios ativos onde os precursores podem ser adsorvidos (MICHAELSON *et al.*, 2006), permitindo assim a seqüência do crescimento de diamante.

A concentração de hidrogênio atômico no ambiente de crescimento também pode modificar as propriedades dos filmes obtidos (MICHAELSON *et al.*, 2006; MICHAELSON *et al.*, 2007), como por exemplo: (i) o hidrogênio é necessário para induzir a condutividade superficial do diamante, devido à baixa eletro-afinidade da superfície hidrogenada de diamante (RISTEIN *et al.*, 2001); (ii) o hidrogênio pode induzir uma eletro-afinidade negativa na superfície do diamante por adsorção química (MICHAELSON *et al.*, 2007; MICHAELSON *et al.*, 2006; RISTEIN *et al.*, 2001; HIMPSEL *et al.*, 1979), a formação de dipolos C-H é considerada como origem da

eletro-afinidade negativa das terminações de hidrogênio na superfície do diamante (TKEUCHI *et al.*, 2005); (iii) o hidrogênio possibilita o controle da dopagem em conjunto com átomos de boro (MICHAELSON *et al.*, 2007; CHEVALLIER *et al.*, 1998), o entendimento da incorporação do hidrogênio é crucial para o controle da condutividade dos filmes de diamantes dopados com boro (CHEVALLIER *et al.*, 1998).

Finalmente, o hidrogênio é o mais crucial componente da fase gasosa e comanda praticamente todo o processo químico da deposição de diamante CVD. Entretanto, nestes últimos anos, alguns trabalhos têm investigado o efeito da mudança do hidrogênio, por exemplo, por um gás inerte (ZHANGH *et al.*, 2001; JONES *et al.*, 2003; GRIFIN; RAY, 2006). Estes trabalhos são importantes para o entendimento dos fatores que controlam o tamanho do grão obtido via CVD e para obtenção de uma maior compreensão de como se processa a síntese das nanoestruturas de diamante.

### **2.1.3 Nanoestruturas**

Os estudos que tentam descrever a síntese de nanoestruturas de diamante começaram a ser desenvolvidos somente no início do século 21, acompanhado do desenvolvimento da nanotecnologia. No que concerne estes filmes, duas classes são denominadas na comunidade científica: o diamante nanocristalino (NCD) e o diamante ultrananocristalino (UNCD). Segundo Williams *et al.* (2006) o que diferencia o NCD do UNCD são os seguintes aspectos:

- UNCD são formados de grãos muito finos crescidos com uma alta taxa de renucleação. São filmes que possuem de 3 a 5 nm de tamanho de grão, rugosidade independente da espessura do filme, com um contorno de grão abrupto e não possuem uma estrutura colunar de crescimento;
- NCD são filmes finos de diamante crescidos com uma densidade de nucleação inicial muito alta. O tamanho do grão, bem como sua rugosidade, aumenta dependendo da espessura do filme. Existe pequena, ou quase nenhuma, re-

nucleação e acima, de aproximadamente, 1  $\mu\text{m}$  de espessura o filme começa a se tornar microcristalino.

Atualmente, muita investigação ainda tem sido realizada em ordem de se obter maiores esclarecimentos sobre a nucleação e crescimento do NCD e UNCD. Especialmente porque a adição de um gás inerte no ambiente típico de crescimento do MCD, além de promover um controle no tamanho do grão a ser obtido, como demonstrado na Figura 2.6, também aparenta modificar a cinética de crescimento do diamante CVD.

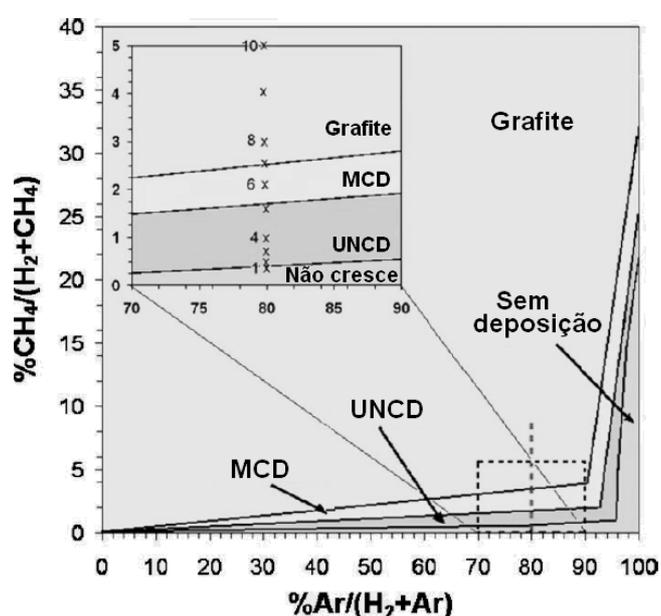


Figura 2.6 – Mapa composicional de um sistema HFCVD. Tamanho do cristal obtido com relação às concentrações relativas de argônio, hidrogênio e metano.

Fonte: May e Mankelevich (2006)

As reações químicas que ocorrem durante a deposição de nanoestruturas de diamante têm sido atualmente assunto de muitas discussões na comunidade científica. Enquanto o modelo de crescimento de MCD é bem aceito, os modelos de crescimento das nanoestruturas são muitos controversos. Alguns modelos propõem que, no caso de nanoestruturas de diamante, o dímero  $C_2$  tem um papel essencial no processo de nucleação e formação destes filmes (GRUEN, 1999; REDFERN *et al.*, 1996; MCCAULEY *et al.*, 1998; LIN *et al.*, 2000). Porém, resultados experimentais obtidos

mais atualmente (HOFFMAN *et al.*, 2006; RABEAU *et al.*, 2004; GRIFFIN; RAY, 2006) demonstram que realmente o dímero  $C_2$  não é fundamental no crescimento destes filmes e resultados teóricos têm reportado um único modelo para as diferentes estruturas de diamante (MAY, 2007; HOFFMAN *et al.*, 2006; MAY; MANKELEVICH, 2008).

Atualmente os estudos mais importantes que tentam explicar as reações químicas que ocorrem durante o crescimento do NCD são propostos por May e Mankelevich (MAY *et al.*, 2007; MAY; MANKELEVICH, 2008; MAY *et al.*, 2006). Este estudo tem sido bem aceito pela comunidade científica, pois consiste de um único modelo para as diferentes estruturas de diamante. É sugerido que, no caso específico do ambiente de crescimento de nanoestruturas de diamante, muitas espécies ativas estão presentes na região de ativação, incluindo  $H^+$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_2$ ,  $CH_2$ ,  $CH$ ,  $C$ , bem como o dímero  $C_2$ , e muitas destas espécies conseguem participar do crescimento. Mas no caso do MCD, o  $CH_3$  ainda continua sendo a espécie predominante (maiores detalhes a cerca deste modelo são apresentados na seção 2.2.3). Finalmente, as reações que promovem a química de crescimento são as mesmas que do MCD, mas no caso do NCD a Reação (3) está em uma condição onde não somente o  $CH_3$  é o precursor de carbono a superfície de crescimento do diamante, mas também outras espécies se tornam “não negligenciáveis” comparadas com o  $CH_3$  e a concentração de hidrogênio atômico (MAY *et al.*, 2007).

#### **2. 1.4 Função do argônio**

A utilização de um gás inerte, especialmente argônio, em altas concentrações em reatores de crescimento do diamante, além dos gases hidrogênio e metano comumente usados, é vista como uma inovação. Com a inserção deste novo gás o ambiente de crescimento é consideravelmente modificado, proporcionando o crescimento de filmes com diferentes tamanhos de grão. Como pode ser observado na Figura 2.7, um bom controle do tamanho do grão de diamante pode ser feito através da substituição parcial do gás hidrogênio pelo gás argônio na entrada do reator. O gás argônio, além de proporcionar um menor tamanho do grão, também influencia na morfologia do filme crescido. Como pode ser visto na Figura 2.7, com 75% de argônio já é observável uma

drástica mudança: os cristais perdem sua característica micrométrica e apresentam uma nova estrutura, composta por grãos de tamanho nanométricos (menores que 100 nm). Já com 90% de argônio, obtém-se grãos menores que 10 nm.

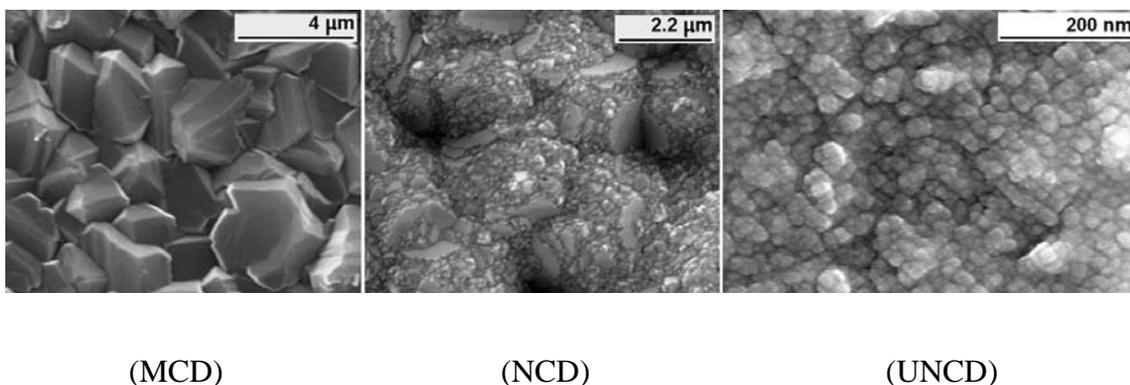


Figura 2.7 – Imagens de MEV das diferentes morfologias de filmes de diamante obtidos nesta tese em reator HFCVD e usando as seguintes misturas: (MCD) 2% de CH<sub>4</sub> e 98% de H<sub>2</sub>, (NCD) 75% de Ar, 0.5% de CH<sub>4</sub> e 24.5% de H<sub>2</sub> e (UNCD) 90% de Ar, 1% de CH<sub>4</sub> e 9% de H<sub>2</sub>.

A inserção do gás argônio no ambiente de crescimento, além de modificar a morfologia do filme, também provoca uma mudança na qualidade do filme depositado, como pode ser visto nos espectros Raman da Figura 2.8. A quantidade de ligações tipo sp<sup>2</sup>, evidenciada pela banda em torno de 1550 cm<sup>-1</sup>, aumenta proporcionalmente com a concentração de argônio e uma nova banda, por volta de 1350 cm<sup>-1</sup>, aparece. A banda em 1150 cm<sup>-1</sup> juntamente com seu par em 1450 cm<sup>-1</sup> está relacionada com a presença do transpoliacetileno no contorno de grão (FERRARI; ROBERTSON, 2001) e é tipicamente encontrada em nanoestruturas de diamante. Então, o aumento de ligações sp<sup>2</sup> e o surgimento de novas bandas em 1150 cm<sup>-1</sup> e 1350 cm<sup>-1</sup>, correspondentes ao UNCD, é tão expressivo que mascaram o pico em torno de 1332 cm<sup>-1</sup>, proveniente das ligações sp<sup>3</sup>. O pico em 1332 cm<sup>-1</sup> pode ser revelado somente com laser com excitação em UV, onde a sensibilidade Raman do carbono sp<sup>2</sup> é menor (HUANG *et al.*, 2002; SUN *et al.*, 2000).

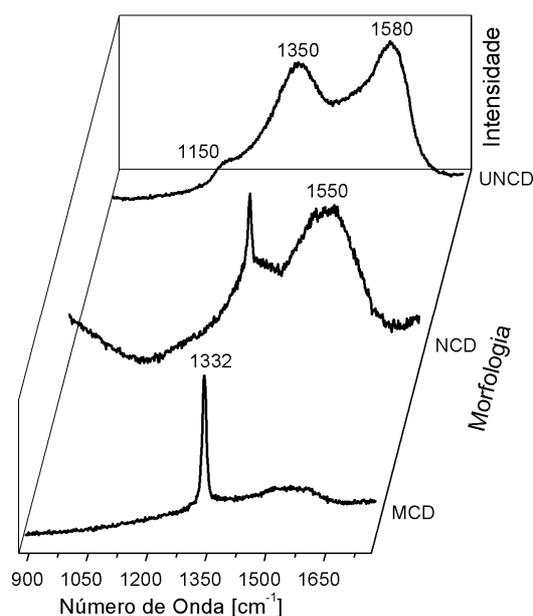


Figura 2.8 – Espectros Raman, obtidos nesta tese, correspondente aos filmes da Figura 2.7. Excitação do laser em 514.5 nm.

Estas novas bandas que aparecem no espectro Raman, indicam principalmente a existência de um grande número de defeitos na estrutura das amostras, provenientes especialmente de ligações  $sp^2$ , atribuídas ao processo de desordem na estrutura que resultam do argônio presente durante a deposição. O que está coerente com a morfologia dos grãos observados nos filmes depositados com concentrações elevadas de argônio. Na Figura 2.7 podem ser vistas as morfologias de filmes crescidos em atmosferas de 75 e 90% de argônio. Observa-se que as texturas dos filmes são formadas por uma coalescência de formas arredondadas (bolas), apresentando uma boa área de cobertura, mas com clara evidência de defeitos ao seu redor.

A adição de argônio altera a cinética do processo CVD. O uso em alta porcentagem deste gás altera a convecção do hidrogênio molecular que alcança o filamento quente e por consequência sua difusão. Sendo assim, a função do filamento quente, que é produzir uma grande quantidade de hidrogênio atômico e decompor a fonte de carbono de maneira a formar precursores, fica comprometida. Essa diminuição na difusão, do hidrogênio atômico e posterior diminuição da Reação (2) também é observada experimentalmente, através da queda da temperatura do substrato. Então, em reatores

HFCVD, para que a temperatura do filme seja a ideal para o crescimento é necessário um aquecimento independente para o porta substrato. Esta redução na temperatura do substrato, em função da alta concentração de argônio, além de ser provocada pelo enfraquecimento da reação de recombinação de hidrogênio atômico na superfície, também é provocada pelas diferenças na condutividade térmica do argônio e do hidrogênio. Devido à pequena massa molecular, a condutividade térmica do hidrogênio é 10.5 vezes maior que a do argônio (BARANAUSKAS *et al.*, 2001). Estes fatos alteram a dinâmica do fluido gasoso de maneira que o processo de transferência de calor da região de ativação para a superfície de crescimento é consideravelmente depreciado.

A adição de argônio, até uma concentração de aproximadamente 50%, também provoca um aumento na taxa de crescimento do filme, como demonstrado na Figura 2.9. Isso pode ser explicado pelo aumento da diluição dos radicais e hidrogênio atômico pelo gás argônio. Como não há reação entre o argônio e estes radicais formados, o tempo de vida destas espécies estaria aumentando proporcionalmente com a concentração de argônio. Este acréscimo no livre caminho médio dos radicais e hidrogênio atômico pode ser o responsável pelo aumento observado na taxa de crescimento.

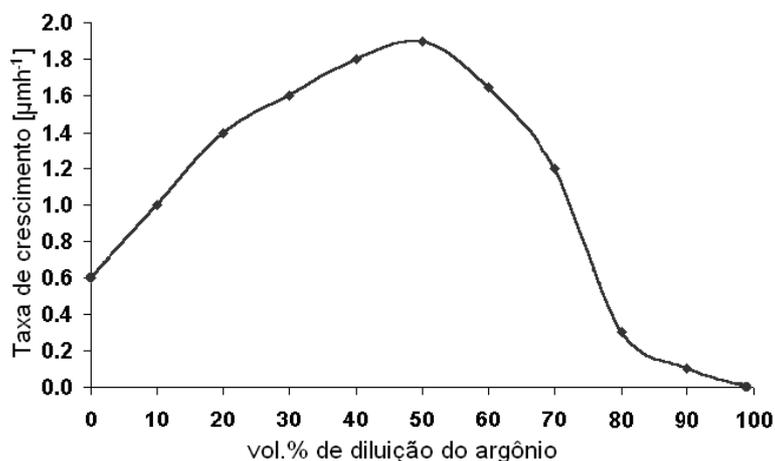


Figura 2.9 – Taxa de crescimento do diamante em função da concentração de argônio, obtido em um sistema HFCVD.

Fonte: Jones *et al.* (2003).

A partir de 50% de argônio, a taxa de crescimento do filme começa a diminuir. Essa tendência pode ser atribuída ao enfraquecimento da eficiência do filamento quente. Esse fato minimiza a dissociação do hidrogênio molecular no filamento, tendo como resultado uma diminuição na quantidade de hidrogênio atômico que atinge o substrato. Com pouco hidrogênio reagindo na superfície, o crescimento a partir de diferentes espécies é favorecido. Sendo assim, a inércia química do argônio ajuda a aumentar a participação de diferentes radicais na deposição do filme e, por conseqüência, aumenta a concentração de outros tipos de aglomerados de carbono no filme depositado.

Para desvendar o papel explícito do gás argônio no ambiente de crescimento do diamante é necessário comparar experimentos com argônio (condições de crescimento de NCD e UNCD) e sem argônio (condições de crescimento de MCD). Muitos autores estão trabalhando nesta comparação (YOU *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2001; JONES *et al.*, 2003; GRIFIN; RAY, 2006) e os resultados por eles obtidos indicam que uma alta concentração de metano, assim como a adição de argônio, têm efeito na formação de nanoestruturas de diamante. Uma ferramenta que tem sido muito usada por estes trabalhos, e que tem apresentado importantes resultados, são as simulações teóricas da fase gasosa de crescimento. Através destas simulações pode-se avaliar como os diferentes parâmetros, relevantes para deposição de nanoestruturas de diamante CVD, alteram a cinética de crescimento. Na próxima seção, serão apresentados os diversos modelos de crescimento já desenvolvidos na literatura, começando pelos primeiros trabalhos que tentam desvendar os mistérios a cerca do crescimento de MCD e finalizando com o modelo mais recente, onde é considerada a mudança no tamanho do grão.

## **2.2 Modelos de crescimento de diamante**

Embora o entendimento de um processo dependa fundamentalmente de uma análise experimental aprofundada, o uso da modelagem é extremamente importante como auxiliar. Nesta seção são apresentados vários modelos teóricos, baseados em buscas experimentais, que tentam esclarecer os possíveis mecanismos envolvidos no

crescimento de filmes finos de diamante CVD. Este estudo é de grande importância para este trabalho, pois fornece subsídios para o entendimento de como ocorre a cinética física e química de crescimento de filmes de diamante CVD.

### 2.2.1 Modelo de balanço dinâmico

O modelo de balanço dinâmico foi o primeiro usado para explicar o crescimento do diamante em um reator CVD. É um modelo macroscópico baseado na deposição com uma solução gasosa supersaturada de carbono e hidrogênio atômico na superfície de crescimento. O ambiente de crescimento é visto como um balanço dinâmico ou competição cinética entre a deposição ou remoção do carbono nas diferentes formas de ligação, como demonstrado na Figura 2.10.

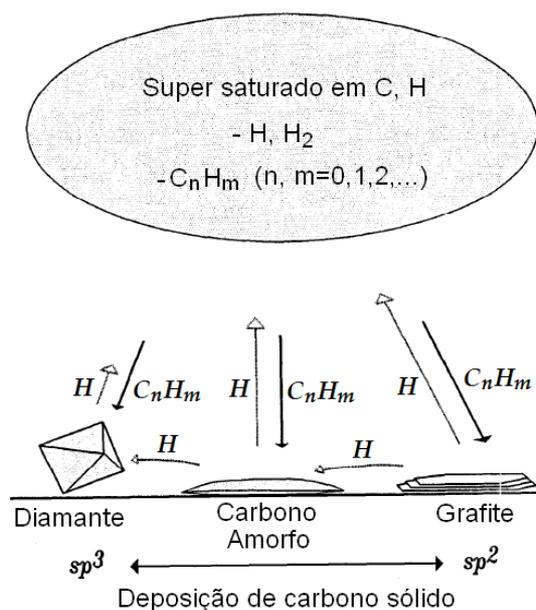


Figura 2.10 – Primeiro modelo do ambiente CVD.

Fonte: Davis (1993).

O modelo considera esta condição de supersaturação de carbono na superfície a responsável pela condensação do carbono no substrato, com diferentes formas de ligação, enquanto o hidrogênio atômico é o responsável pela formação de um ambiente

de reação que remove ou converte as ligações do tipo não-diamante em ligações do tipo diamante. A qualidade do diamante, relativa à concentração de carbono com ligações  $sp^3$  na superfície, é então determinada pelo balanço dinâmico entre a deposição do carbono e o processo de reação.

Este modelo, apesar de não apresentar detalhes do ambiente de crescimento e muito menos das reações de superfície, é de grande valia, pois ajudou a entender o mecanismo, na época, e é aplicável para os diferentes tipos de reatores. Na verdade, ainda hoje ele é válido, pois é observável que quanto maior a concentração e interação de hidrogênio atômico e diferentes hidrocarbonetos na superfície de crescimento, maior é a taxa de deposição e a concentração de defeitos provocados por ligações do tipo não-diamante no substrato.

### **2.2.2 Modelo termodinâmico fora do equilíbrio**

O modelo agora apresentado representou uma inovação na sua época, pois introduziu o novo termo, fora do equilíbrio termodinâmico, que considera a taxa de erosão das ligações do tipo não diamante consideravelmente maior que as do tipo diamante. No modelo, o hidrogênio atômico é apresentado como responsável pela erosão da grafite na superfície de crescimento. Esta dedução foi feita a partir do gráfico demonstrado na Figura 2.11, onde pode ser visto que quanto maior a concentração de hidrogênio atômico na superfície de crescimento, menor é a quantidade de grafite presente no filme obtido.

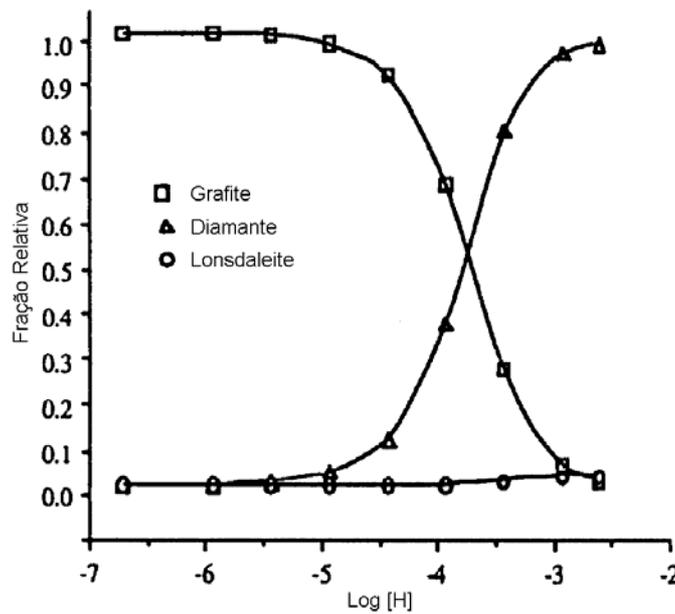


Figura 2.11 – Variação da fase preferencial de crescimento do carbono em relação à concentração de hidrogênio atômico, neste experimento foi utilizada pressão parcial de 50 torr e 2000°C de temperatura.

Fonte: Davis (1993).

A principal contribuição do modelo é com relação ao diagrama de fase do carbono, apresentado na Figura 2.1. O modelo demonstrou que o diamante CVD cresce em uma região de pressão e temperatura onde a fase estável é a grafite. Com base nestas observações, foi sugerida uma alteração prevendo uma nova fase, chamada metaestável, onde o diamante é obtido. Apesar deste modelo apresentar uma boa idéia dos fenômenos que ocorrem no reator CVD, a questão de quem seria o principal precursor do carbono na superfície de crescimento ainda ficou em aberto. No intuito de encontrar resposta para esta questão, novos modelos a nível molecular foram introduzidos.

### 2.2.3 Modelos moleculares

O **primeiro modelo** molecular detalhado foi apresentado por Tsuda *et al.* (1986). Neste modelo, o mecanismo de crescimento é baseado na deposição do radical metila ( $\text{CH}_3$ )

em uma superfície de crescimento com direção (111). O modelo inicialmente considera uma superfície neutra terminada com  $\text{CH}_3$  que reage com um cátion metila ( $\text{CH}_3^+$ ). Este cátion ataca três grupos de  $\text{CH}_3$  adjacentes e, em uma sequência de passos, faz a ligação entre estes grupos (Figura 2.12). No entanto, em reatores de filamento quente, este modelo não pode ser aplicado, pois é esperada uma pequena concentração de espécies ionizadas.

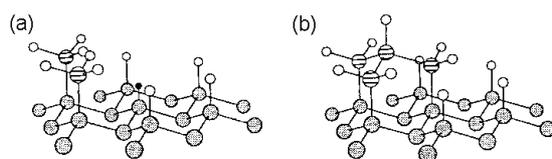


Figura 2.12 – Mecanismo de crescimento proposto por Tsuda. *et al.* (1986) (a) Ilustração da adição de dois radicais metilas em dois sítios adjacentes. (b) A incorporação complementar de quatro radicais metilas na superfície de crescimento.

Fonte: Spear e Dismukes (1994).

O **segundo modelo** é o do crescimento a partir do acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) proposto por Frenklach e Spear (1988). Neste modelo, um átomo de hidrogênio da fase gasosa abstrai outro hidrogênio da superfície, criando desta forma uma posição ativa. O acetileno da fase gasosa é adicionado nesta posição ativa e se insere em uma ligação adjacente, deixando assim outra posição ativa. Uma outra molécula de acetileno é adicionada a esta posição e simultaneamente em duas outras ligações na superfície, liberando um átomo de hidrogênio para a fase gasosa, como apresentado no exemplo esquemático da Figura 2.13.

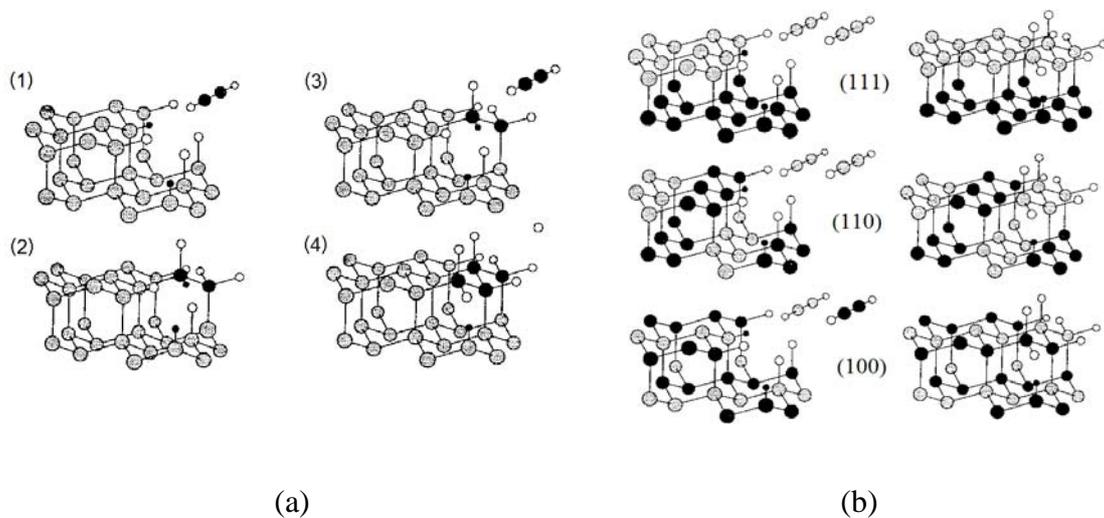


Figura 2.13 – Mecanismo de crescimento proposto por Frenklach e Spear (1988). Ilustração esquemática da adição de duas moléculas de acetileno adjacentes para uma superfície (a) (111) e (b) (111), (110) e (100).

Fonte: Spear e Dismukes (1994).

Na mesma época em que Frenklach estava trabalhando em seu modelo, Harris (1990) propôs outro modelo, baseado em uma superfície  $(100)-(1 \times 1):2H$ , no qual o radical metila ( $CH_3$ ) seria o principal precursor de carbono para o crescimento de diamante. O **terceiro modelo** é então proposto por Harris. Neste modelo, o primeiro passo é a abstração de um átomo de hidrogênio da superfície, criando um sítio ativo. Este sítio ativo pode ser ocupado pelo hidrogênio ou pelo radical metila. Logo após, dois átomos de hidrogênio são removidos da superfície de maneira a formar um sítio ativo que interage com o carbono adjacente, dando assim a seqüência de crescimento de uma estrutura cristalina do tipo diamante. Maiores detalhes a cerca deste processo são mostrados na Figura 2.14.

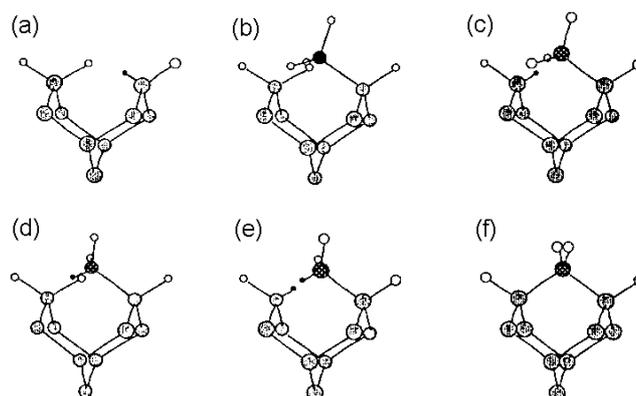


Figura 2.14 – Mecanismo de crescimento proposto por Harris. (a) Sítio ativo produzido pela abstração de hidrogênio, (b) Adição do radical metila no sitio ativo, (c) próxima abstração do hidrogênio produzindo (c) ou (d), terceira abstração do hidrogênio produzindo (e) que é transformado imediatamente em (f).

Fonte: Spear e Dismukes (1994).

No intuito de aprimorar este modelo, Harris e Belton (1992) fizeram outra versão do modelo no qual foi empregada uma análise termodinâmica mais precisa e o crescimento foi considerado em uma superfície inicial com degraus de caráter (100), e não uma superfície tipo (100) como feito anteriormente. Este mecanismo foi bem recebido pela comunidade científica, pois em seus cálculos não foram necessários ajustes de parâmetros nem de constantes fenomenológicas. Além disso, seu uso por Goodwin (1991) no modelamento de crescimento de diamante através de vários métodos foi capaz de prever com boa precisão as taxas de crescimento obtidas experimentalmente.

O **quarto modelo** foi proposto por Goodwin (1993). Utilizando da técnica de simulação numérica computacional, Goodwin fez um modelo no qual o radical metila é considerado o principal precursor do crescimento. Segundo este modelo, fatores cinéticos permitem que o diamante seja produzido através da seguinte seqüência de reações abaixo demonstradas (DAS; SINGH, 2007):





Onde  $C_D$  se refere ao átomo de carbono preso a uma ligação do tipo diamante na superfície de crescimento e  $C_D^*$  um sítio de carbono onde um hidrogênio foi removido.  $C_D M$  representa um radical metila adsorvido em uma superfície com ligações do tipo diamante,  $C_D M^*$  este mesmo radical com um átomo de hidrogênio removido e  $C_D H$  com a superfície hidrogenada (DAS; SINGH, 2007).

O modelo considera uma superfície inicialmente coberta com sítios de radicais provenientes das Reações (4) e (5). Estes sítios são ocupados então por um radical metila via Reação (6). Logo após ocorre a remoção das espécies adsorvidas na superfície para a fase gasosa, através da desorção térmica, via Reação (7), ou ataque pelo hidrogênio atômico, via Reação (8), e finalmente a incorporação em uma rede tipo diamante (com abstração do hidrogênio adsorvido pelo hidrogênio atômico) via Reação (9).

A importância do radical metila e do hidrogênio atômico no ambiente de crescimento de filmes de diamante também foi observada experimentalmente por Mankelevich *et al.* (2002), através do emprego da técnica de ionização multifotônica aumentada por ressonância (chamada REMPI do inglês *Resonance Enhanced Multiphoton Ionization*) em um reator de filamento quente. Mankelevich observou que ocorre uma redução na taxa de crescimento do filme relacionado fortemente a concentração de hidrogênio atômico e radical metila.

Finalizando então este quarto modelo, Goodwin propõe que esta delicada condição de um ambiente rico em radical metila e uma condição de supersaturação de hidrogênio atômico é que caracteriza o ambiente de crescimento do diamante (GOODWIN, 1993).

No entanto, recentemente, isso voltou a ser assunto de discussão na comunidade científica. Com o advento da nanotecnologia, diamantes em ambientes com alta concentração de gás argônio começaram a ser produzidos e alguns trabalhos foram publicados reportando que o precursor principal do carbono no crescimento destes filmes não é o radical metila e sim o dímero  $C_2$  (GRUEN, 1999; REDFERN *et al.*, 1996; MCCAULEY *et al.*, 1998; LIN *et al.*, 2000). Estes trabalhos foram alvo de muita discussão até que resultados experimentais (HOFFMAN *et al.*, 2006; RABEAU, 2004; GRIFIN; RAY, 2006) concluíram que o  $C_2$  realmente não é essencial para o crescimento.

Na verdade seria surpreendente imaginar que outros radicais extremamente reativos como C,  $C_2$ , CH e  $CH_2$  não possam contribuir com o crescimento. Estes radicais existem em pequenas quantidades em reatores de filamento quente, mas se apresentam em concentrações consideráveis em ambientes mais energéticos. Considerando que possa haver crescimento a partir de outros radicais, May e seu grupo de pesquisa (MAY *et al.*, 2007; MAY; MANKELEVICH, 2008; MAY *et al.*, 2006) elaboraram um novo modelo de crescimento, no qual a relação entre a concentração de espécies reativas e hidrogênio atômico na superfície é quem determina quais são as espécies que contribuem, mais ou menos, para o crescimento.

O **modelo de crescimento mais recente** é então apresentado por May *et al.* (2007). Este é o primeiro modelo a considerar o gás argônio, além do hidrogênio e metano, no ambiente de crescimento. Ele é baseado na competição entre o hidrogênio atômico, radicais metila e outras espécies de radicais  $C_1$  na superfície do substrato. O modelo utiliza-se da técnica de simulação numérica computacional para obter valores de taxa de crescimento, tamanho de grão e concentração de espécies na região de ativação. Os resultados obtidos demonstraram que, para o caso de deposição de filmes com tamanho de grão microcristalino, a contribuição dos diferentes radicais é negligenciada frente à

maior concentração de radical metila próximo ao substrato (o que foi observado tanto para reatores de filamento quente e microondas quanto reatores de arco DC). Este resultado é condizente com o modelo de Goodwin, considerando o fato de ter sido desenvolvido para um ambiente rico em hidrogênio atômico.

Para o caso de deposição de filmes com tamanho de grão nanométrico, onde é considerado um ambiente com uma pequena porcentagem de hidrogênio e uma alta concentração de argônio, a concentração de outras espécies (tipo  $\text{CH}_x$ , com  $x < 4$ ) na superfície de crescimento passa a ser mais expressiva. No entanto, o radical metila e acetileno, em comparação com as outras espécies  $\text{CH}$  consideradas, ainda apresenta-se em maior concentração. Como pode ser visto na Figura 2.15, a concentração de hidrogênio atômico diminui à medida em que se aproxima da superfície de crescimento. O modelo considera que esta diminuição é resultado das reações do hidrogênio atômico com as espécies reagentes, que ocorrem nesta superfície. Reações essas que também promovem uma diminuição na concentração relativa de radicais na área de deposição. Com base neste argumento, Paul May conclui que a reação de abstração dos átomos de hidrogênio na superfície de crescimento, pelo hidrogênio atômico da fase gasosa, é a principal responsável pela química do crescimento.

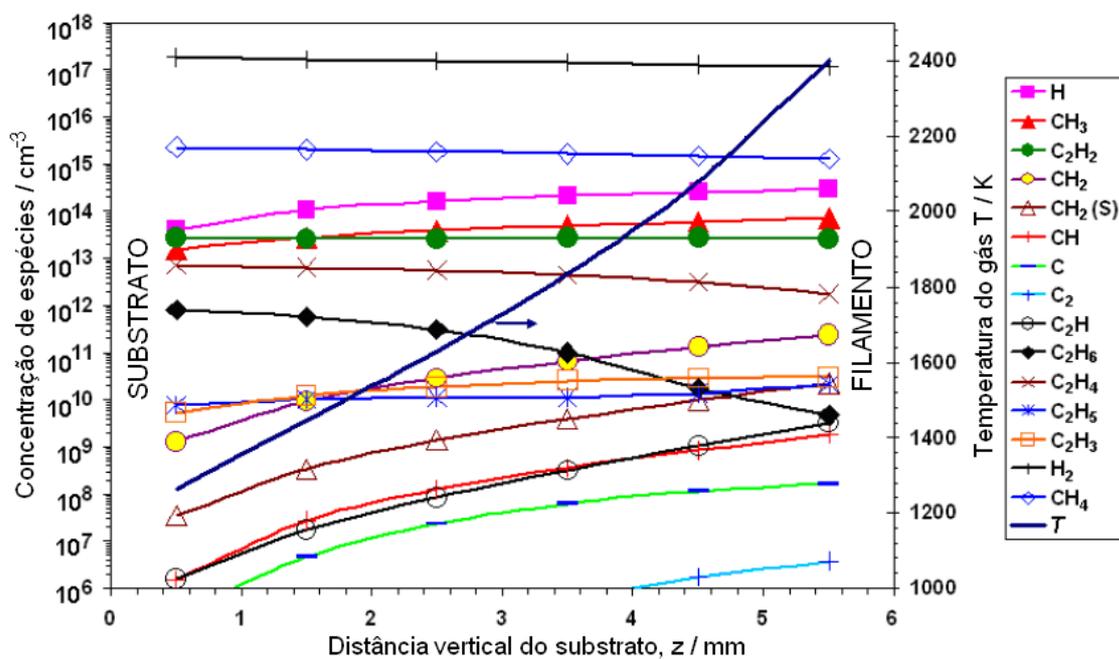


Figura 2.15 – Concentração e temperatura das várias espécies consideradas na fase gasosa em função da distância entre o centro do substrato ( $z = 0$ ) e filamento ( $z = 5.5$  mm). Esta simulação foi realizada para um reator com 100 torr de pressão e uma mistura gasosa contendo  $[Ar]/([Ar]+[H_2]) = 80\%$  e  $[CH_4]/([H_2]+[CH_4]) = 1.5\%$ .

Fonte: May *et al.* (2007).

O modelo considera fundamentalmente à seguinte seqüência de reações possíveis:



Assim como no modelo de Goodwin, é considerada uma superfície inicialmente coberta com sítios de radicais provenientes das Reações (10) e (11). Estes sítios são, então, ocupados por um radical metila (Reação 12) ou espécies  $\text{CH}_x$  com  $x \leq 3$  (Reação 13) e incorporados em uma rede tipo diamante. No modelo é considerado que dois mecanismos podem afetar o crescimento normal do diamante, ou seja, aumentar a concentração de defeitos provocados por ligações do tipo não-diamante no filme, sendo eles: (i) o aparecimento de um átomo de carbono na superfície com duas ligações livres ( $\text{C}_D^{**}$ ) proporcionando a adsorção de um radical de hidrocarboneto da fase gasosa e (ii) o crescimento de uma nova camada antes de preencher uma camada completa, provocando buracos. Os resultados calculados e medidos para o tamanho do grão e taxa de crescimento indicam que o modelo apresenta uma aproximação muito boa, como demonstrado na Figura 2.16.

A contribuição das espécies  $\text{CH}_x$ , com  $x \leq 3$ , no crescimento de filmes nanocristalinos, também foi constatada por Holfman *et al.* (2006). Utilizando a técnica de espectroscopia de emissão óptica (OES do inglês *Optical Emission Spectra*), Holfman analisou o plasma de um reator CVD, em função da concentração de metano, e observou que a deposição acontece essencialmente através de espécies CH e hidrogênio atômico.

Apesar deste modelo apresentar um bom mecanismo de crescimento, compatível com o observado experimentalmente, ele não prevê a co-deposição de grafite, que de fato é encontrada nos filmes de diamante. Mecanismos que possam prever esta co-deposição são necessários para a compreensão do processo de crescimento, principalmente de filmes com tamanho de grão menor que cem nanômetros (chamados ultrananocristalino), no qual a quantidade relativa de ligações do tipo  $\text{sp}^2$  é bem expressiva.

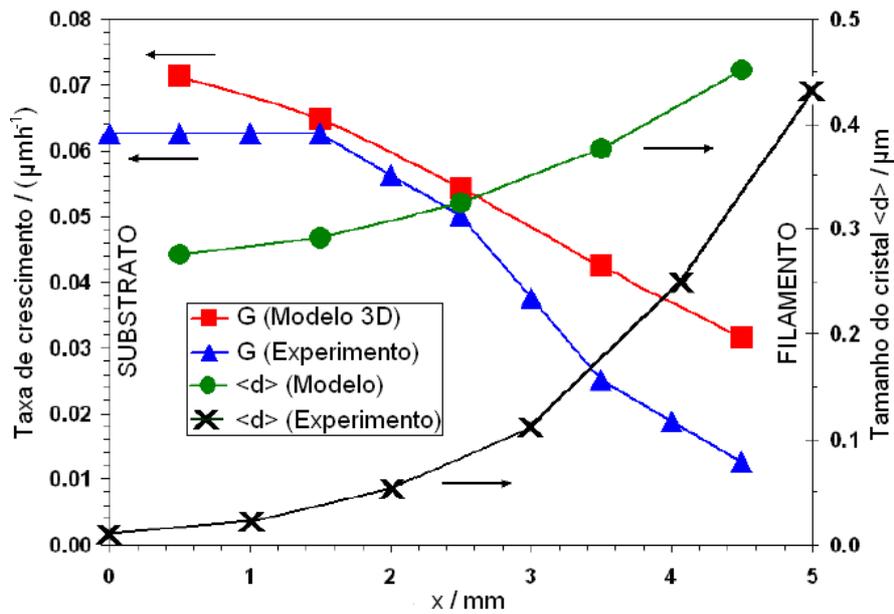


Figura 2.16 – Taxa de crescimento e tamanho do cristal, calculada e medida, em função da distância  $x$  do centro do substrato.

Fonte: May *et al.* (2007).

Outra forma de se obter uma idéia de como está ocorrendo o processo de crescimento do diamante CVD é através do cálculo da energia de ativação do sistema. Esta energia pode ser calculada tanto teoricamente como experimentalmente e é um importante parâmetro muito explorado no caso da deposição de MCD (CORAT *et al.*, 1997; POTOCKY *et al.*, 2006; KONDOH *et al.*, 1991; SPITSYN *et al.*, 1981; MITSUDA *et al.*, 1989; KWEON *et al.*, 1991; SNAIL, MARKS, 1992; YAMAGUCHI *et al.*, 1994; MURANAKA *et al.*, 1994; CHU *et al.*, 1992; PETHERBRIDGE *et al.*, 2001; LEE *et al.*, 1996; BEHRENDT *et al.*, 1996; RUF *et al.*, 1996; RUF *et al.*, 2000). Na próxima seção maiores detalhes a cerca deste importante parâmetro de análise da fase gasosa será apresentado.

### 2.3 Energia de ativação

Para que uma reação química ocorra entre duas substâncias que estão no mesmo meio é preciso fornecer certa quantidade de energia, geralmente na forma de calor, que favoreça o encontro e a colisão entre elas. Esta energia, chamada de energia de ativação, é a energia inicial necessária para romper ligações químicas existentes entre os átomos de cada substância, favorecendo assim a ocorrência de outras ligações químicas e a síntese de uma nova substância a partir das duas iniciais. É experimentalmente observável que em muitas reações o gráfico do logaritmo neperiano de  $k^c$  ( $\ln k$ ) contra o inverso da temperatura ( $1/T$ ) leva a uma reta. Este comportamento exprime-se, normalmente, de maneira matemática introduzindo-se dois parâmetros: um representando o coeficiente linear e outro o coeficiente angular da reta (ATKINS, 2004), através da seguinte equação:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.1)$$

Supondo  $E_a$  constante tem-se:

$$k = A \exp^{-E_a/RT} \quad (2.2)$$

O parâmetro  $A$  é denominado fator pré-exponencial ou fator de frequência e corresponde à interseção da reta com o eixo vertical em  $1/T=0$  (na temperatura infinita, vide Figura 2.17).  $R$  é a constante dos gases, cujo valor é 1.987 cal/kmol. O parâmetro  $E_a$  é a energia de ativação e é obtido a partir do coeficiente angular da reta. Os dois parâmetros são denominados parâmetros de Arrhenius.

---

<sup>c</sup> constante de velocidade.

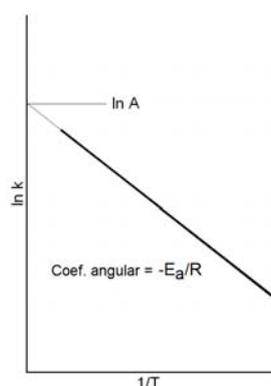


Figura 2.17 – O gráfico de  $\ln k$  contra  $1/T$  é uma reta quando a reação segue o comportamento descrito pela equação de Arrhenius. O coeficiente angular é  $-E_a/R$  e a interseção em  $1/T=0$  é  $\ln A$ .

Considerando como a energia varia no decorrer de uma reação, o auge da reação ocorre no máximo da curva de energia (Figura 2.18). Neste ponto, os reagentes atingem um ponto de aproximação e deformação tão grande que uma pequenina energia extra é capaz de fazer com que o sistema avance exponencialmente na direção dos produtos. Conclui-se, então, a partir deste gráfico que,  $E_a$ , é a energia mínima que os reagentes devem ter para que se formem os produtos.

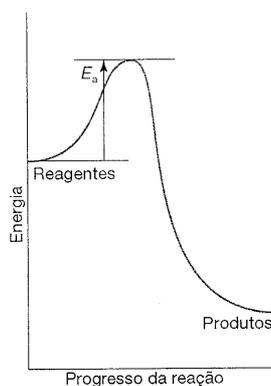


Figura 2.18 – Perfil de energia para uma reação. A altura da barreira entre os reagentes e os produtos é a energia de ativação do sistema.

Fonte: Atkins (2004).

No caso de uma reação na fase gasosa, como no reator CVD, são esperadas numerosas reações ocorrendo a cada segundo. Porém, somente uma pequena fração destas reações envolve energia suficiente para provocar a reação de incorporação do carbono em uma rede tipo diamante no substrato. A energia de ativação medida para este sistema, então, é a energia medida das reações que são bem sucedidas durante o processo de deposição. Esta energia de ativação da reação envolvida no crescimento do diamante é calculada através da determinação da taxa de crescimento do filme com relação à temperatura em que o substrato foi aquecido. Para o caso do diamante microcristalino, esta energia já foi determinada experimentalmente no valor da ordem de 10 kcal/mol (CORAT *et al.*, 1997).

Atualmente, a energia de ativação de nanoestruturas de diamante vem sendo reportada com valores bem mais baixos, 5.85 kcal/mol (MCCAULEY, 1998; XIAO *et al.*, 2004) e 8.8 kcal/mol (KULISCH *et al.*, 2006), que o obtido para grãos microcristalinos. Estes trabalhos justificam este menor valor em decorrência de um diferente mecanismo de crescimento, baseado na incorporação do dímero  $C_2$ , como demonstrado detalhadamente por Redfern *et al.* (1996). No entanto, alguns trabalhos experimentais (HOFFMAN *et al.*, 2006; RABEAU *et al.*, 2004; GRIFFIN; RAY, 2006) têm demonstrado que a taxa de crescimento destes filmes não sofre influência do dímero  $C_2$ , o que tem sido assunto de muita discussão na comunidade científica. No âmbito destas discussões e no intuito de se compreender como esta energia de ativação se comporta nos três diferentes ambientes de crescimento de diamante (MCD, NCD e UNCD), um estudo sistemático da mesma em função de parâmetros como temperatura do substrato, concentração de metano e concentração relativa de espécies reativas é realizado nos próximos capítulos. Sendo que, no Capítulo 3, também é feita uma importante discussão a respeito de sua aplicabilidade na definição de um mecanismo de crescimento.

### 3. EXPERIMENTOS

#### 3.1 Estudo da Influência da temperatura do substrato

A determinação da temperatura do substrato juntamente com os parâmetros de crescimento pode dar informações críticas com respeito às reações que limitam a deposição do diamante. A dependência desta temperatura com a taxa de crescimento, por exemplo, é um parâmetro essencial na discussão da cinética de crescimento destes filmes. A energia de ativação, determinada pelo gráfico de Arrhenius: taxa de crescimento do filme de diamante como função da temperatura do substrato, dada pela Equação 3.1, pode prover informações significantivas a respeito do mecanismo de crescimento, como explicado na seção anterior (2.3).

$$G = \exp\left(\frac{-E_a}{RT_s}\right) \quad (3.1)$$

Onde  $G$  é a medida da taxa de crescimento do filme,  $E_a$  é a energia de ativação encontrada,  $R$  é a constante dos gases e  $T_s$  a medida da temperatura do substrato.

Embora a obtenção experimental da energia de ativação do crescimento de filmes de diamante via reatores de CVD seja um parâmetro importante na definição do mecanismo de crescimento, não se pode esquecer que o valor obtido corresponde ao limite da reação predominante. Neste caso, muitas informações enganosas podem ser obtidas se uma avaliação mais profunda não for realizada, como por exemplo:

- (a) A dependência da taxa de crescimento do filme com a temperatura em que ele foi depositado pode depender não somente do mecanismo de reação, mas também da concentração de reagentes envolvidos. Sendo assim, a energia de ativação encontrada seria referente a um mecanismo de crescimento no qual não somente uma reação estaria limitando o processo, o que pode complicar consideravelmente a interpretação de um mecanismo simples;

(b) Mecanismos de crescimento competitivos podem contribuir com o aumento da temperatura. Como por exemplo: o mecanismo de crescimento de diamante onde existe uma competição entre as fases de crescimento  $sp^2$  e  $sp^3$ . Sendo assim seria necessária uma avaliação mais profunda dos filmes obtidos, através de técnicas de caracterização, a fim de se definir qual seria o mecanismo limitante;

(c) O método através do qual se mede a taxa de crescimento tem que ser completamente independente da temperatura do substrato. Como exemplo: medidas utilizando a espessura do filme analisada por MEV só é válida para condições onde não há variação da massa específica dos filmes depositados com a temperatura;

(d) Alguns erros experimentais podem também afetar a medida, como por exemplo: o erro na medida da temperatura do substrato ou até mesmo o erro na medida do tempo de crescimento. Este devido à baixa exatidão da medida do tempo de indução (período de tempo até o início da nucleação).

No que concerne ao crescimento do MCD existem vários trabalhos publicados com relação à medida de energia de ativação (CORAT *et al.*, 1997; POTOCKY *et al.*, 2006; KONDOH *et al.*, 1991; SPITSYN *et al.*, 1981; MITSUDA *et al.*, 1989; KWEON *et al.*, 1991; SNAIL *et al.*, 1992; YAMAGUCHI *et al.*, 1994; MURANAKA 1994; CHU *et al.*, 1992; PETHERBRIDGE *et al.*, 2001; LEE *et al.*, 1996; BEHRENDT *et al.*, 1996; RUF *et al.*, 1996; RUF *et al.*, 2000) e uma revisão (CORAT *et al.*, 1997) que reporta a maioria destes trabalhos e encontra uma única tendência de crescimento. No que diz respeito o crescimento de nanoestruturas de diamante o numero de trabalhos é bem limitado (MCCAULEY *et al.*, 1998; KULISCH *et al.*, 2006; XIAO *et al.*, 2004; POTOCKY *et al.*, 2006), portanto não está bem claro como a fase gasosa e os efeitos de superfície são responsáveis pelo crescimento destas nanoestruturas. A comparação entre a influência da temperatura do substrato na deposição de filmes de MCD, NCD e UNCD representa, então, um importante caminho na investigação destes efeitos.

### 3.1.1 Diamante microcristalino

Há vários estudos experimentais e teóricos que reportam a medida da dependência da temperatura do substrato no crescimento do MCD, isso tanto para estruturas policristalinas como para uma gema<sup>d</sup>, usando diferentes métodos de CVD e misturas gasosas (KONDOH *et al.*, 1991; SPITSYN *et al.*, 1981; MITSUDA *et al.*, 1989; KWEON *et al.*, 1991; SNAIL *et al.*, 1992; YAMAGUCHI *et al.*, 1994; MURANAKA *et al.*, 1994; CHU *et al.*, 1992; PETHERBRIDGE *et al.*, 2001; LEE *et al.*, 1996). A maioria destes trabalhos encontra o comportamento de Arrhenius e calcula a energia de ativação. No entanto, alguns desses trabalhos calcularam o valor entre 20 e 30 kcal/mol (KONDOH *et al.*, 1991; SPITSYN *et al.*, 1981; SNAIL *et al.*, 1992; PETHERBRIDGE *et al.*, 2001) e outros um valor muito menor, entre 1-12 kcal/mol (POTOCKY *et al.*, 2006; KWEON *et al.*, 1991; YAMAGUCHI *et al.*, 1994; MURANAKA *et al.*, 1994; CHU *et al.*, 1992; LEE *et al.*, 1996; MITSUDA *et al.*, 1989). No que diz respeito a estas diferenças, um importante estudo foi realizado por Corat *et al.* (1997). Neste estudo, os autores analisam em um único gráfico todos estes diferentes valores, através da normalização da taxa de crescimento em função da temperatura do substrato. Com base nesta análise, eles demonstram que existe uma única tendência para a energia de ativação no valor de aproximadamente 10 kcal/mol.

Warnatz *et al.* (BEHRENDT *et al.*, 1996; RUF *et al.*, 1996; RUF *et al.*, 2000) em um estudo de simulação do mecanismo de crescimento da superfície de diamante, avaliaram a dependência da taxa de crescimento com a temperatura do substrato. Nestes trabalhos eles obtiveram sucesso em simular os valores experimentais de energia de ativação obtidos pela literatura da época, em torno de 22 kcal/mol. No entanto este valor é obtido através da energia de ativação da reação limitante (reação 15 do mecanismo proposto por eles) somada ao valor da energia de ativação das espécies reagentes presentes no meio.

---

<sup>d</sup> cristal único.

Em sua revisão, Corat *et al.* (1997) explicitam que a energia de ativação da reação limitante do processo, apresentada no modelo de Warnatz *et al.* (1996), tem um valor próximo a 10 kcal/mol, e inferiram que os valores experimentais em torno deste valor são obtidos em condições onde o processo torna-se independente das concentrações dos reagentes e que esta condição é plenamente viável em ambientes de crescimento em que a concentração de hidrogênio atômico é elevada. “Portanto, o valor em torno de 10 kcal/mol pode ser considerado limitante do processo de crescimento, somente quando a concentração de hidrogênio atômico é suficientemente alta para que esta reação seja independente da concentração de outras espécies”.

No modelo teórico de Warnatz *et al.* (1996), o valor de 10 kcal/mol para energia de ativação é atribuído à reação de incorporação do radical metila<sup>e</sup> na rede do tipo diamante formada no substrato. Corat *et al.* (1997) atribuem, então, o valor de 10 kcal/mol, encontrado em seu estudo, a esta mesma reação. Isto fica claro, pois na faixa de 600 a 900°C<sup>f</sup>, onde é esperada uma alta concentração de hidrogênio atômico, existe uma clara evidência de uma única tendência de energia de ativação no valor em torno de 10 kcal/mol, independente da mistura gasosa e do reator de CVD usado. Já nos trabalhos mais antigos que utilizam reatores de HFCVD, onde é esperada uma menor concentração de hidrogênio atômico na fase gasosa, a energia de ativação calculada apresenta valores maiores, em torno de 22 kcal/mol.

Outra questão intrigante relacionada à energia de ativação do MCD é com relação à redução no valor da energia de ativação em sistemas de baixa temperatura. Alguns autores sugerem que estas diferenças, provavelmente, ocorrem porque nestes sistemas um mecanismo diferente de crescimento esteja atuando. No entanto, mais uma importante observação realizada por Corat *et al.* (1997), que calculam suas taxas de crescimento em termos da incorporação de massa e não da espessura do filme, é que o valor da energia de ativação ainda se mantém nos 10 kcal/mol até a temperatura de 420°C. Sendo assim, a reação proposta por Warnatz *et al.* (1996) ainda estaria limitando o processo de crescimento. Isso levou à conclusão de que o mecanismo de crescimento,

---

<sup>e</sup> Reação 6 descrita no Capítulo 2.2.3 e Reação 15 descrita na referência (BEHRENDT *et al.*, 1996).

<sup>f</sup> temperatura do substrato.

baseado na incorporação do radical metila, é o mesmo em toda esta faixa de temperatura do substrato (pelo menos até 420 °C).

Os itens (a) e (c), descritos na seção anterior, estão diretamente relacionados com a discussão acima. Provavelmente o item (d) seja responsável pela variação na energia de ativação calculada por diferentes autores. Mas, a observação de que todos esses valores plotados num único gráfico têm uma mesma tendência, demonstra claramente que, existe um único mecanismo atuando no crescimento de filmes de diamante via CVD. Com a análise, desenvolvida por Corat *et al.* (1997) e com a ajuda do modelo de Warnatz *et al.* (1996) é possível sugerir que, dada a energia de ativação medida para o crescimento do MCD, existe uma forte evidencia de que um único mecanismo de crescimento esteja atuando: mecanismo esse que é baseado na incorporação do radical metila.

Com o objetivo de se obter a energia de ativação do crescimento do NCD e UNCD em um reator do tipo HFCVD, nesta tese foi elaborado um experimento onde foram levados em consideração o trabalho anteriormente desenvolvido por Corat *et al.* (1997) e todos os itens a, b, c e d descritos acima. Basicamente, foi construído um reator com um controle independente para a temperatura do substrato, de forma que a temperatura do porta substrato fosse considerada uniforme. Múltiplos filamentos foram usados de forma a garantir uma boa produção de hidrogênio atômico para se trabalhar no mesmo regime de crescimento onde o processo fosse independente da concentração dos reagentes e fosse possível avaliar a energia de ativação da reação limitante do processo. Substratos de diamante, além do silício, foram utilizados de forma a se reduzir o tempo de indução<sup>g</sup> e, finalmente, obter a taxa de crescimento em termos de massa<sup>h</sup>, conforme proposto por Corat.

No intuito de se validar o sistema de crescimento, o primeiro teste realizado foi a medida da energia de ativação em condições de crescimento do MCD. O esquema do reator de múltiplos filamentos usado é apresentado na Figura 2.3. Durante o

---

<sup>g</sup>item (d) descrito acima, no Capítulo 3.1.

<sup>h</sup>item (c) descrito acima, no Capítulo 3.1.

experimento, os filamentos foram mantidos à temperatura de aproximadamente 2200°C, o que foi medido usando um pirômetro ótico. A distância entre os filamentos e o substrato, utilizada em todos os experimentos desta tese, foi de 5 mm e a pressão da câmara mantida na ordem de 30 Torr. Para se obter um bom e independente controle da temperatura do substrato, nesta tese foi desenvolvido um porta substrato provido de um aquecimento externo e independente dos filamentos, como pode ser visto na Figura 3.1. O porta substrato é composto de um suporte de cerâmica que possui em seu interior um filamento espiralado de tungstênio, que é responsável pelo aquecimento de uma placa de molibdênio que fica em contato direto com as amostras. A temperatura do substrato é medida por um termopar, de cromel-alumel, marca Ecil, tipo K, com bainha de inconel de 1/16'', que fica em contato direto com a placa de molibdênio. A temperatura do substrato foi o único parâmetro modificado neste estudo. Para uma medida observação apurada das propriedades dos filmes crescidos e sua energia de ativação, duas amostras foram colocadas juntas no mesmo experimento: uma de silício, para posterior caracterização, e outra de diamante, para posterior computação da taxa de crescimento mássica.

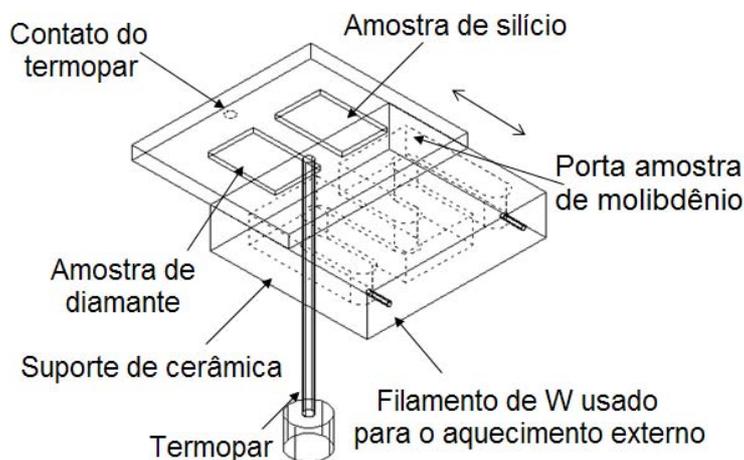


Figura 3.1 – Esquema desenvolvido para o porta substrato.

O substrato de silício usado é do tipo-p, com direção cristalográfica (100) e resistividade de 1-20  $\Omega\text{cm}$ . Antes da deposição, esses substratos passaram por uma limpeza em acetona por 5 minutos no banho de ultrassom. Logo após, foi realizada a semeadura de diamante: para isso os substratos foram imersos em uma solução de

hexano e pó de diamante (com partículas de aproximadamente 250 nm) no banho de ultrassom por uma hora. Em seguida eles foram novamente limpos em acetona por 5 minutos no banho de ultrassom. Maiores detalhes a cerca deste processo pode ser encontrado na referência (BARROS *et al.*; 1996).

As amostras de diamante auto-sustentáveis foram previamente depositadas sobre um substrato de grafite em um reator de microondas convencional (2.45 GHz), sob uma mistura gasosa de 3% de metano em hidrogênio. Cada peça de diamante foi removida do substrato em tamanhos pequenos, o suficiente (em torno de 3 X 3 mm<sup>2</sup>) para garantir um depósito uniforme em toda sua extensão. Cada peça passou por um processo de limpeza: para isso elas foram imersas em uma solução sulfocrômica por 30 minutos, para remoção de resíduos de metal e grafite. Logo após, elas foram limpas sob imersão em água deionizada e acetona. Para se obter o ganho de massa, as amostras foram pesadas antes e depois das deposições em uma balança marca Sartorius ME5, com precisão de microgramas. A taxa de crescimento mássica foi calculada por:

$$G_m = \frac{\Delta m}{\Phi t} \quad (3.2)$$

Onde  $\Delta m$  é a diferença entre o peso da amostra antes e depois da deposição,  $\Phi$  é a área da amostra e  $t$  o tempo de deposição.

Para este estudo especificamente o reator foi alimentado por uma mistura gasosa contendo 2% de metano em hidrogênio, típica de crescimento de MCD, num fluxo total de 100 sccm. Foram usados seis filamentos de tungstênio com diâmetro de 85  $\mu\text{m}$ , e o tempo médio de crescimento foi em torno de 5 horas. A temperatura mínima alcançada para o substrato, sem ajuda do aquecimento externo, foi de 600°C. Sendo assim, as amostras foram submetidas a crescimentos nas temperaturas de 600, 650, 700, 750, 800 e 850°C. A temperatura do substrato foi o único parâmetro alterado nestes experimentos.

Na Figura 3.2 apresenta-se o gráfico de Arrhenius referente às amostras aqui depositadas, em comparação aos resultados obtidos por Corat *et al.* (1997). Como

podem ser observadas, as taxas de crescimento calculadas em função da temperatura apresentaram uma boa aproximação com as obtidas por Corat *et al.* (1997). A energia de ativação foi calculada no valor de 10 kcal/mol, o que confirma que o regime de crescimento também está sendo limitado pela reação de incorporação do radical metila, conforme descrito pela reação 15 do modelo proposto por Warnatz *et al.* (1996). Este resultado é muito importante para esta tese pois valida a medida de energia de ativação e o reator aqui usado.

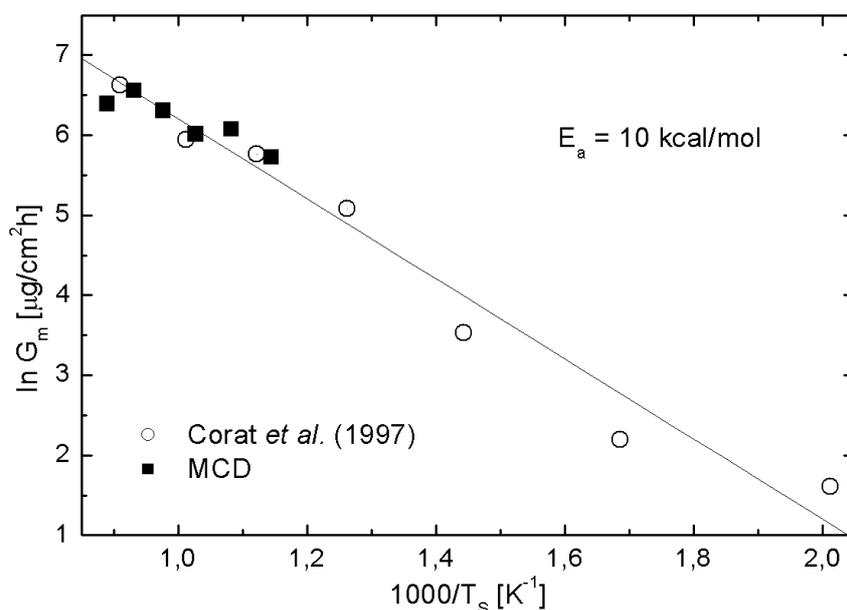


Figura 3.2 – Gráfico de Arrhenius: taxa de crescimento mássica calculada versus o inverso da temperatura do substrato ■ neste trabalho e ○ por Corat *et al.* (1997). Ambiente típico de crescimento de MCD.

A morfologia dos filmes depositados é tipicamente facetada, como apresentado na Figura 3.3. Desta figura também é possível observar que, à medida que a temperatura do substrato aumenta, há um aumento no tamanho do grão do diamante depositado. Isto é bem claro ao se comparar, por exemplo, a amostra crescida a 600 com a de 800°C. Esta tendência do aumento do tamanho do grão com a temperatura confirma que o mecanismo limitante do crescimento do MCD favorece a deposição de grãos de diamante.

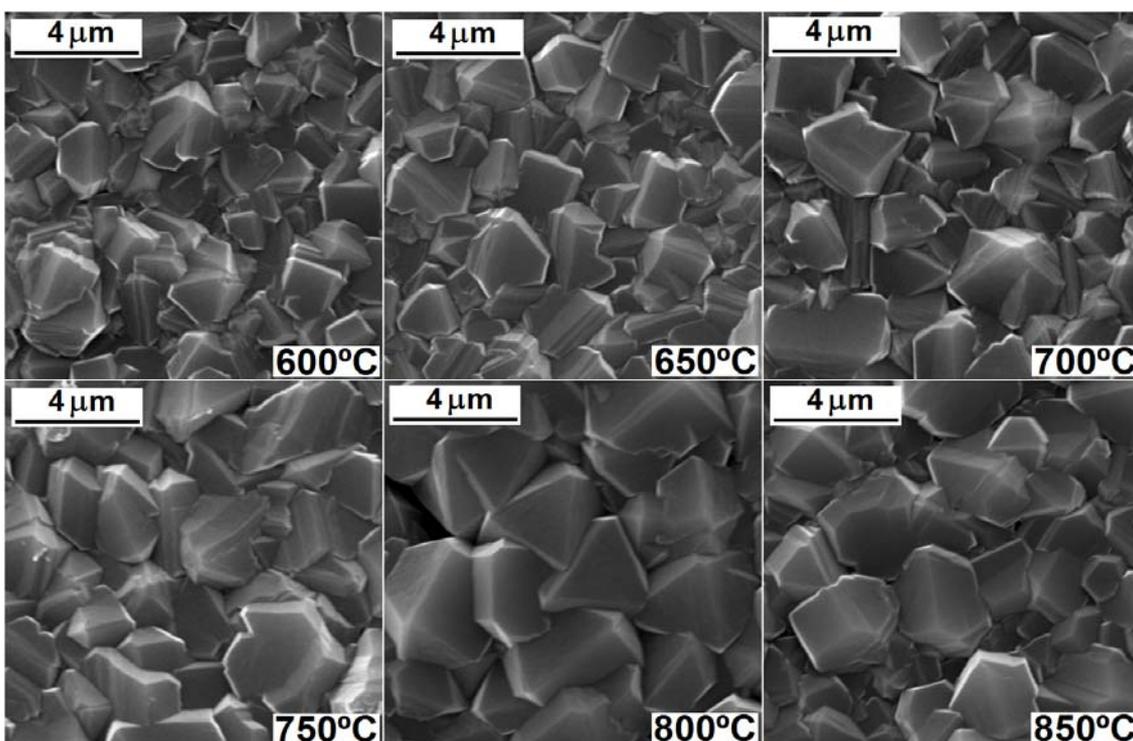


Figura 3.3 – Imagem MEV da superfície das amostras de MCD.

### 3.1.2 Diamante nanocristalino

O número de artigos que tratam da influência da temperatura do substrato no crescimento de filmes de NCD é bem limitado (MCCAULEY *et al.*, 1998; KULISCH *et al.*, 2006; BARBOSA *et al.*, 2009; POTOCKY *et al.*, 2006). Portanto, a base de comparação é bem pequena quando comparado com do MCD. Na intenção de se obter uma idéia de como o processo de crescimento destes filmes ocorre, experimentos foram realizados utilizando uma atmosfera que favorece o crescimento do NCD. Neste estudo, os filmes foram depositados no mesmo reator e nas mesmas condições estabelecidas na seção anterior, exceto a mistura gasosa e o tempo de crescimento que neste caso foi 0.5% de metano / 75% de argônio / 24.5% de hidrogênio, em um tempo de deposição de 12 horas. A mistura foi modificada de forma a favorecer o crescimento de nanoestruturas e o tempo de deposição foi aumentado porque era esperado, o que foi posteriormente confirmado, que a taxa de crescimento destes filmes fosse menor. A

temperatura mínima alcançada para o substrato, sem ajuda do aquecimento externo, foi de 500°C. Sendo assim, as amostras foram submetidas a crescimentos nas temperaturas de 550, 600, 650, 700, 750 e 800°C. A temperatura do substrato foi o único parâmetro alterado entre os experimentos. Assim como no experimento anterior, amostras de silício foram usadas no intuito de se caracterizar o filme e amostras de diamante foram usadas para se obter a incorporação de massa para avaliação da energia de ativação.

A morfologia superficial dos filmes pode ser observada na Figura 3.4 e sua correspondente imagem da seção transversal na Figura 3.5. As imagens revelam que ocorre uma drástica mudança na morfologia do filme com o aumento da temperatura do substrato. O tamanho do grão sofre uma variação de nanométrico a micrométrico nas temperaturas mais altas. Os filmes obtidos a 550, 600 e 650°C apresentaram estruturas do tipo “*ballas-like*” e crescimento granular, típicas de crescimento de NCD (WILLIANS *et al.*, 2006). O filme crescido a 650°C apresentou pequenas formações de grãos facetados na direção (100), mas a estrutura “*ballas-like*” ainda predominou. Nas temperaturas mais altas, 700 à 800°C, ocorre um aumento no número de grãos microcristalinos e as imagens da seção transversal do filme demonstram que ao longo do tempo também ocorre outra transição, o filme passa de uma estrutura do tipo granular (típica de NCD) para outra do tipo colunar (típica de MCD). É bem conhecido na literatura que, acima de aproximadamente 1 micrometro, o filme de NCD começa a se tornar microcristalino, como explicado na seção 2.1.3. Os resultados aqui encontrados comprovam esta observação e confirmam que a morfologia superficial do filme de diamante, depositado em um ambiente de crescimento com 75% de argônio, não é constante ao longo do período de crescimento.

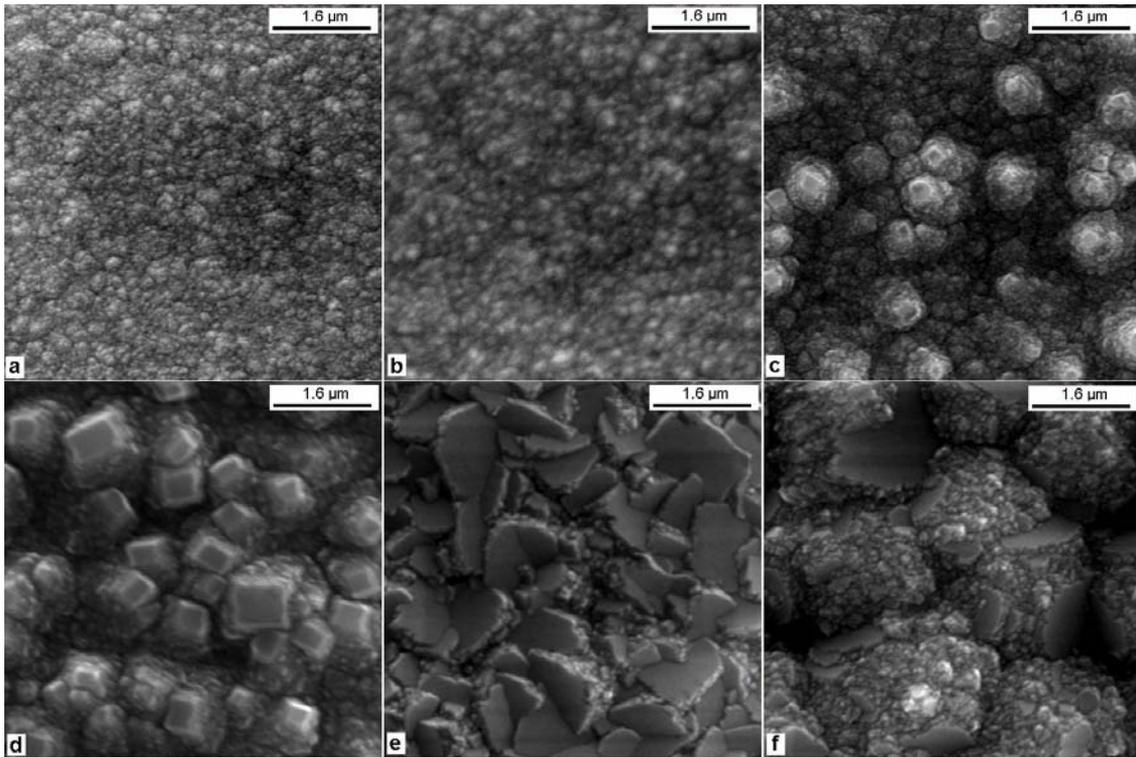


Figura 3.4 – Imagem MEV da superfície das amostras obtidas em um ambiente de crescimento de NCD sob a temperatura do substrato de: (a) 550, (b) 600, (c) 650, (d) 700, (e) 750 e (f) 800°C.

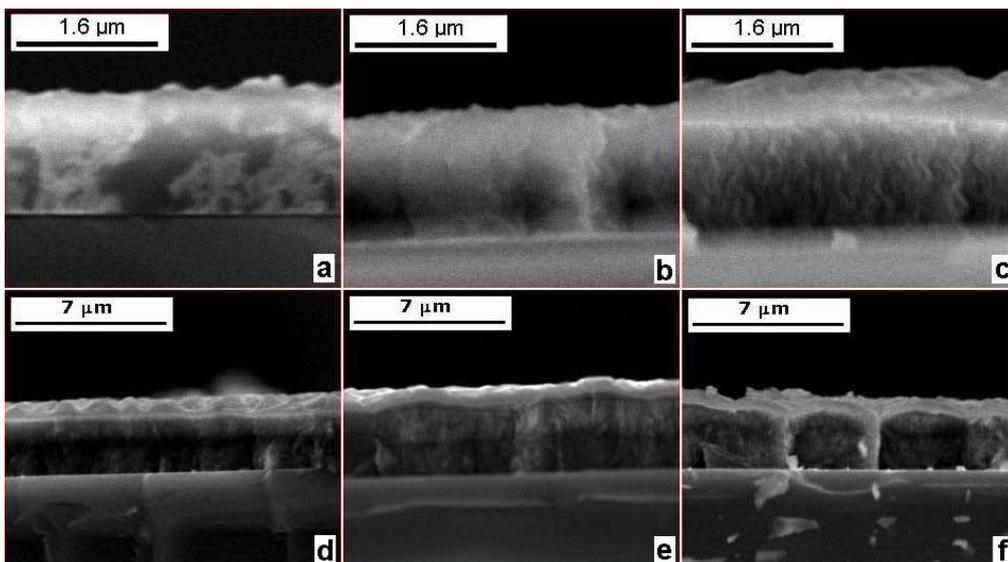


Figura 3.5 – Imagem MEV da seção transversal das amostras da Figura 3.4. Temperatura do substrato de: (a) 550, (b) 600, (c) 650, (d) 700, (e) 750 e (f) 800°C.

Em termos de análise composicional, foram realizadas caracterizações na superfície das amostras por espectroscopia Raman e difração de raios-X. Através do espectro Raman, Figura 3.6, é possível observar as seguintes posições: (i) banda em  $1150\text{ cm}^{-1}$ , que é a assinatura do transpoliacetileno no contorno do grão (FERRARI; ROBERTSON, 2001) e é tipicamente relacionada com a presença de NCD (KULISCH *et al.*, 2006; HUANG *et al.*, 2002; FERRARI; ROBERTSON, 2001); (ii) pico em  $1332\text{ cm}^{-1}$ , que é a assinatura das ligações  $\text{sp}^3$  do carbono (tipo diamante); (iii) a banda em torno de  $1550\text{ cm}^{-1}$ , que é correlacionada com as ligações  $\text{sp}^2$  do carbono (tipo grafite). O pico característico do diamante (em  $1332\text{ cm}^{-1}$ ) é pequeno nas baixas temperaturas ( $550$  a  $650^\circ\text{C}$ ), mas aumenta progressivamente, enquanto o pico em  $1150\text{ cm}^{-1}$  diminui. Este fato confirma a transição de uma estrutura de NCD para MCD.

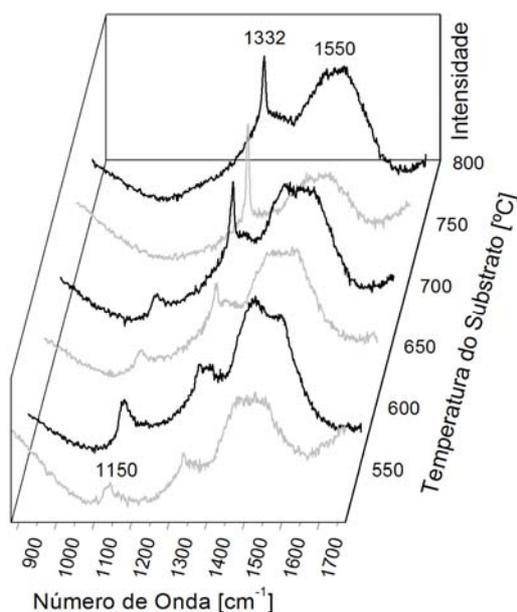


Figura 3.6 – Espectro Raman da superfície das amostras obtidas em um ambiente de crescimento de NCD.

O espectro de raios-X, gráfico interno da Figura 3.7, demonstra picos nos ângulos de  $2\theta=44^\circ$ ,  $75.5^\circ$  e  $91.73^\circ$  correspondentes a difrações do plano do diamante (111), (220) e (311). Estes mesmo picos foram encontrados para todas as amostras depositadas, o que comprova que todas são compostas por uma estrutura de diamante. Nesta mesma figura é possível ver que a largura a meia altura do pico (111) diminui com o aumento da

temperatura. Este comportamento, expresso junto a conhecida formula de Scherrer (descrita no apêndice A.3), indica que o tamanho do grão do plano do diamante (111) está aumentando com a temperatura do substrato (BARBOSA *et al.*, 2009; MA *et al.*, 2006; YANG *et al.*, 2001). Ou seja, confirma que ocorre uma tendência de aumento do tamanho do grão com a temperatura do substrato.

Portanto, tanto a análise morfológica quanto a composicional mostram que os filmes crescidos neste experimento tiveram uma tendência de aumento no tamanho do grão do diamante, e na quantidade de ligações do tipo  $sp^3$ , com a temperatura do substrato. Esta tendência é esperada em um sistema de HFCVD, onde o processo de crescimento do diamante é ativado termicamente. Mas, o mais importante desta tendência é que ela confirma que o mecanismo predominante do ambiente de crescimento do NCD favorece a deposição de grãos de diamante com o aumento da temperatura do substrato.

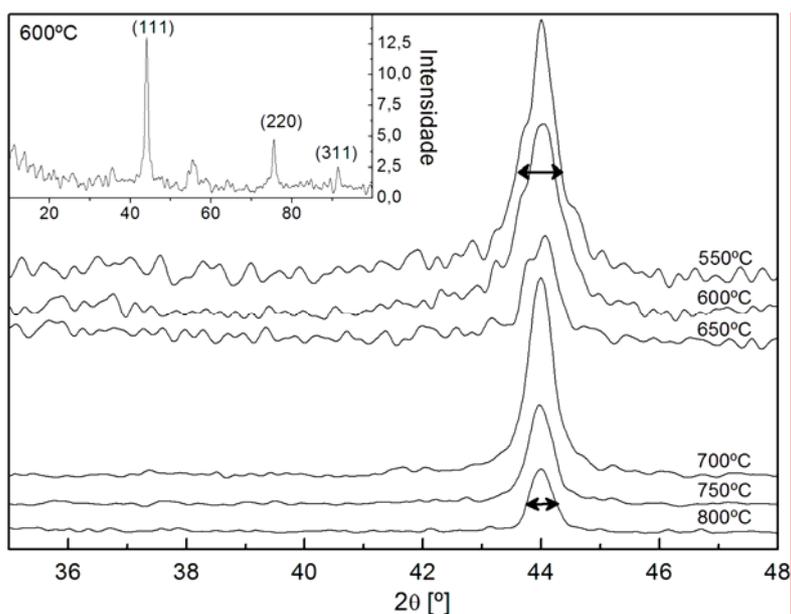


Figura 3.7 – Espectros de difração de Raios X da superfície das amostras obtidas em um ambiente de crescimento de NCD. O espectro interno revela picos nos ângulos a  $2\theta=44^\circ$ ,  $75.5^\circ$  e  $91.73^\circ$  correspondentes a difrações do plano do diamante (111), (220) e (311), respectivamente. O espectro maior corresponde à região do plano do diamante (111) depositado nas diferentes temperaturas.

O gráfico de Arrhenius, referente às amostras aqui depositadas, foi obtido usando a taxa de crescimento, calculada pela diferença de massa da amostra de diamante antes e depois da deposição e também pela espessura do filme crescido sobre o substrato de silício. Na Figura 3.8 pode-se visualizar os resultados obtidos através da taxa de crescimento calculada pela espessura, em comparação com os resultados obtidos por outros três trabalhos, sendo eles: (i) o de McCauley *et al.* (1998), onde é usado um reator de MWCVD com uma mistura de 99% de argônio em metano, (ii) o de Potocky *et al.* (2006), onde é usado um reator de plasma CVD com uma mistura de 5% de metano em hidrogênio e (iii) o de Kulish *et al.* (2006), onde é usado um reator de MWCVD com uma mistura de 17% de metano em nitrogênio. Até o presente momento, estes três trabalhos foram os únicos publicados na comunidade científica que demonstram o gráfico de Arrhenius de um ambiente de crescimento de nanoestruturas de diamante.

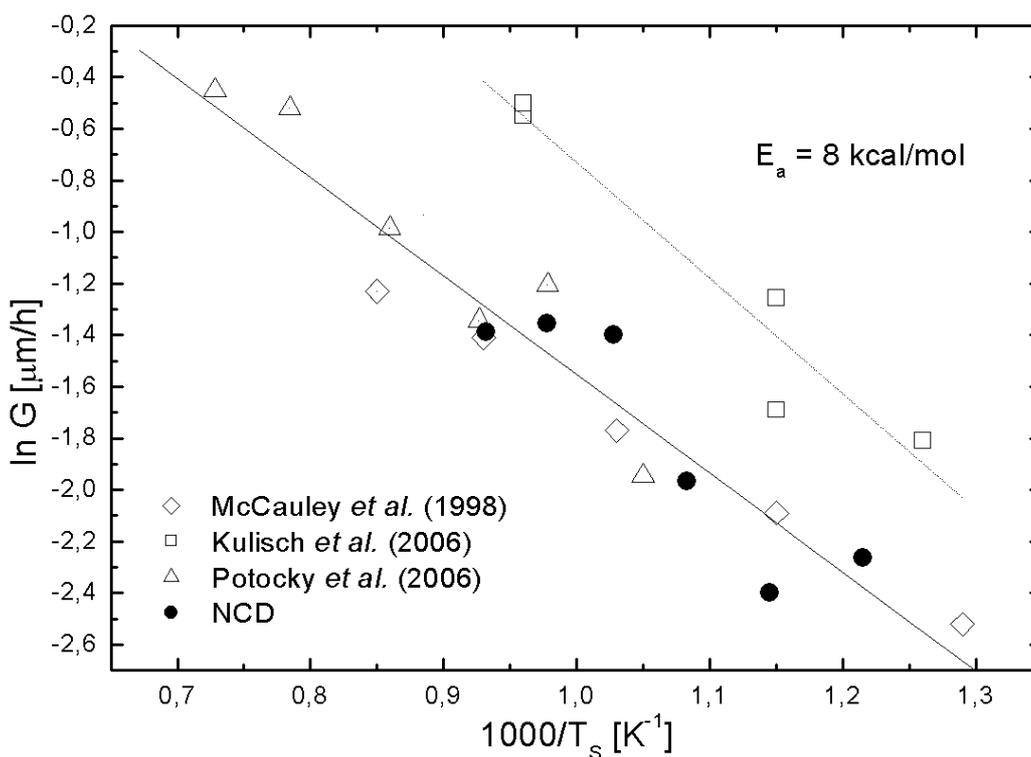


Figura 3.8 – Gráfico de Arrhenius: temperatura do substrato versus taxa de crescimento calculada pela espessura: ● neste trabalho, ◇ por McCauley *et al.* (1998), □ por Kulisch *et al.* (2006) e Δ por Potocky *et al.* (2006). Ambiente típico de crescimento de NCD.

Como pode ser visto na Figura 3.8 as taxas de crescimento calculadas em função da temperatura apresentaram uma boa aproximação com as obtidas pelos outros autores. Somente o experimento de Kulisch *et al.* (2006) que apresentou uma maior taxa de crescimento, devido a isto foi plotada uma outra reta independente para este experimento. Estes maiores valores de taxa de crescimento se devem às suas condições experimentais, mas apesar disso, a inclinação da reta de Arrhenius se manteve próxima à encontrada para o outro grupo de experimentos. Este comportamento exprime-se no valor da energia de ativação calculada, que se manteve com valor próximo de 8 kcal/mol para as duas retas apresentadas.

É importante ressaltar aqui que os experimentos deste trabalho apresentam valores totalmente compatíveis com os resultados de McCauley *et al.* (1998), Kulisch *et al.* (2006) e Potocky *et al.* (2006). Ou seja, o reator usado neste trabalho, apesar de ser HFCVD, é capaz de reproduzir os resultados destes autores. Apesar das técnicas de caracterização utilizadas por eles confirmarem que a deposição dos filmes ocorreu em um regime onde o mecanismo de crescimento predominante favorece o crescimento de grãos de diamante, o valor calculado para a energia de ativação nas duas retas (8 kcal/mol) foi menor que o esperado para a reação de incorporação do radical metila<sup>i</sup> e o regime de crescimento de MCD<sup>j</sup> (10 kcal/mol). Baseado em seus resultados, McCauley *et al.* (1998), Kulisch *et al.* (2006) e Potocky *et al.* (2006) propõem que o regime de crescimento de nanoestruturas de diamante é diferente do MCD. Utilizando-se de trabalhos teóricos e experimentais, eles justificam este menor valor em decorrência de um diferente mecanismo de crescimento, baseado na incorporação do dímero C<sub>2</sub>, como demonstrado detalhadamente nas referências (GRUEN *et al.*, 1995; REDFERN *et al.*, 1996). Sendo assim, eles propõem que, no caso do crescimento do NCD, a reação de incorporação do dímero C<sub>2</sub> é quem está limitando o processo, ao contrário do MCD onde o radical metila (CH<sub>3</sub>) é considerado limitando. Porém, alguns trabalhos baseados no diagnóstico da fase gasosa têm ido na contramão desta teoria. Estudos de (HOFFMAN *et al.*, 2006; RABEAU *et al.*, 2004; GRIFIN; RAY, 2006) têm demonstrado que o dímero C<sub>2</sub> não é fundamental no crescimento do NCD.

---

<sup>i</sup> proposto por Warnatz *et al.* (BEHRENDT *et al.*, 1996; RUF *et al.*, 1996; RUF *et al.*, 2000)

<sup>j</sup> descrito no Capítulo anterior.

Não obstante aos trabalhos realizados acima, um importante resultado obtido e publicado por esta tese (BARBOSA *et al.*, 2009) é apresentado na Figura 3.9. Nesta figura apresenta-se o gráfico de Arrhenius das amostras depositadas, tendo no eixo das ordenadas da direita a taxa de crescimento calculada pela espessura, que também foi apresentada na Figura 3.8, e no eixo das ordenadas da esquerda a taxa de crescimento calculada pela massa. O interessante deste gráfico é que diferentes valores para a energia de ativação foram obtidos: a partir da massa foi em torno de 10 kcal/mol, enquanto a partir da espessura foi em torno de 8 kcal/mol.

Independente das diferenças encontradas nos valores de energia de ativação da Figura 3.9, um aspecto intrigante deste gráfico é com respeito à dispersão dos pontos. Como pode ser visto, os valores de taxa de crescimento obtidos através da espessura apresentaram-se mais dispersos que pela massa. Provavelmente, estes pontos estão mais dispersos devido às diferenças observadas na morfologia do filme crescido. Isso demonstra que a medida através da massa é mais confiável, pois em seu cálculo é utilizada a massa efetiva de carbono incorporada no filme. Isto é de extrema importância, principalmente se tratando das condições de crescimento do NCD em que a alta taxa de renucleação do filme induz a uma grande densidade de defeitos e, conseqüentemente, diminui a massa específica do filme.

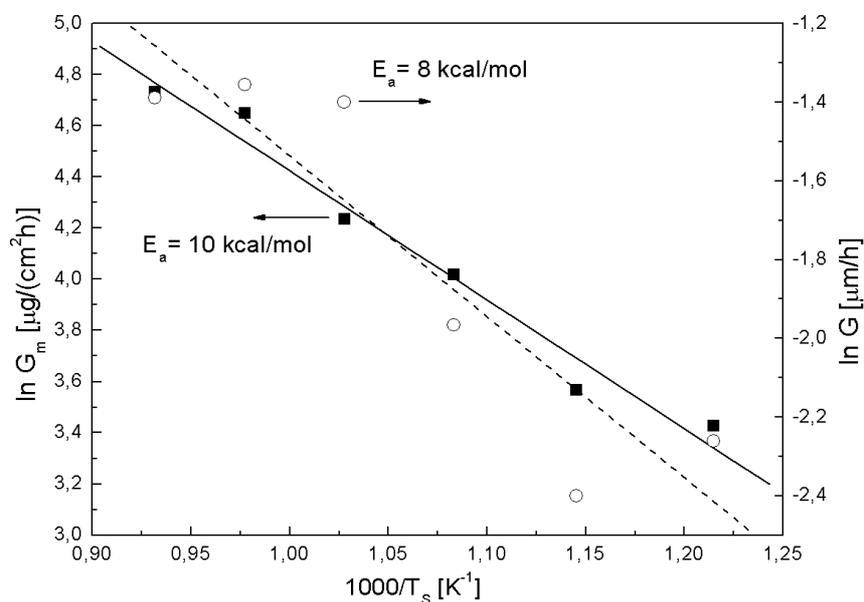


Figura 3.9 – Gráfico de Arrhenius: temperatura do substrato versus taxa de crescimento calculada pela: ■ incorporação de massa ( $E_a=10$  kcal/mol) e pela ○ espessura do filme ( $E_a=8$  kcal/mol). Ambiente típico de crescimento de NCD.

A observação feita acima é clara nestas medidas, principalmente se tratando das diferenças encontradas no cálculo da energia de ativação. Este ponto é muito crítico porque a observação de diferentes energias de ativação pode induzir à conclusão de que o mecanismo de crescimento do NCD é diferente do MCD. O resultado obtido para a taxa de crescimento calculada pela massa (10 kcal/mol) está de acordo com o do MCD e com a reação de incorporação do radical metila. Sendo assim, os resultados aqui obtidos sugerem que o mecanismo de crescimento do NCD é o mesmo do MCD: a única diferença é que no caso das nanoestruturas de diamante ocorre uma maior variação na massa específica do filme, o que pode induzir a um erro ao se medir a taxa de crescimento pela espessura do filme.

Realmente seria surpreendente se um mecanismo diferente de crescimento estivesse acontecendo, levando em conta todos os estudos realizados durante mais de 20 anos pela comunidade científica comprovando que realmente a reação de incorporação do

radical metila é quem dirige o processo de crescimento do diamante em reatores de CVD (Capítulo 2). Outro aspecto importante é que os resultados aqui encontrados estão de acordo com o modelo de crescimento proposto por May e Mankelevich (2008), último modelo descrito na seção 2.3, onde é proposto que existe um modelo único de crescimento que é válido para micro e nanoestruturas de diamante.

### 3.1.3 Diamante ultrananocristalino

Enquanto o número de artigos que tratam da dependência da temperatura do substrato no crescimento de filmes de NCD é bem limitado, no caso do UNCD eles são raros. Atualmente na literatura existe somente o trabalho de Xiao *et al.* (2004), além do publicado a partir desta tese (BARBOSA *et al.*, 2009), que declara explicitamente o ambiente de crescimento do UNCD e sua medida da energia de ativação.

Na intenção de se obter uma idéia de como o processo de crescimento destes filmes ocorre, experimentos foram realizados utilizando uma atmosfera que favorecesse a deposição dos mesmos. Neste estudo, os filmes foram depositados no mesmo reator e nas mesmas condições estabelecidas na seção anterior, com exceção a mistura gasosa, o fluxo total de gás, o tempo de crescimento e a quantidade e o diâmetro dos filamentos. Neste caso foi utilizada uma mistura de 1% de metano, 90% de argônio e 9% de hidrogênio, de forma a favorecer o crescimento de ultra-nanoestruturas, ou seja, um ambiente rico em gás argônio. O fluxo total do gás foi alterado para 200 sccm devido a limitações encontradas no equipamento<sup>k</sup> e o tempo de deposição foi diminuído para 8 horas porque foi observado, através de experimentos e literatura (MAY; MANKELEVICH, 2006), que este era suficiente para se ter uma boa cobertura do filme. Foram utilizados cinco filamentos com diâmetro de 123 e 125  $\mu\text{m}$ . O diâmetro do filamento foi aumentado de 85 para 123 e 125  $\mu\text{m}$  porque, com a alta concentração de argônio, ficou difícil obter a faixa de temperatura no substrato verificado nos estudos

---

<sup>k</sup> O fluxo de 9 sccm de hidrogênio estava próximo do erro da medida do equipamento responsável pelo controle de fluxo do reator, com o aumento do fluxo total para 200 sccm foi possível aumentar assim o fluxo de hidrogênio para 18 sccm desta maneira não ficou próximo deste erro.

anteriores (seção 3.1.2 e 3.1.3) com filamento de 85  $\mu\text{m}$ . Assim como no experimento anterior, as temperaturas do substrato foram consideradas 550, 600, 650, 700, 750, 800 e 850°C, sendo este o único parâmetro alterado entre os experimentos. Amostras de silício e de diamante foram usadas para caracterização do crescimento de UNCD e avaliação da energia de ativação.

Neste trabalho, foram realizados dois grupos de experimentos nas mesmas condições mas com uma única diferença: os tamanhos do diâmetro do filamento 123 e 125  $\mu\text{m}$ <sup>1</sup>. A opção por se fazer estes dois grupos foi devida à pequena base de dados encontrada na literatura para comparação, como pode ser visto na Figura 3.10. Nesta figura apresenta-se o gráfico de Arrhenius referente à espessura das amostras obtidas neste trabalho, em comparação com os resultados obtidos para uma mistura de 99% de argônio em 1% de metano em um reator MWCVD de Xiao *et al.* (2004). Como pode ser visto nesta figura, as taxas de crescimento aqui calculadas foram um pouco maiores. É possível que isto tenha ocorrido devido as diferenças nas misturas gasosas usadas. Neste trabalho é usado 9% de hidrogênio no de Xiao a única fonte de hidrogênio provém do 1% de metano usado na mistura. Taxas de deposição maiores são esperadas em ambientes com maiores concentrações de hidrogênio. Como explicado na seção 2.1.2, o hidrogênio tem um papel fundamental na formação das estruturas de diamante em reatores de CVD.

---

<sup>1</sup> Devido a problemas com fornecedores.

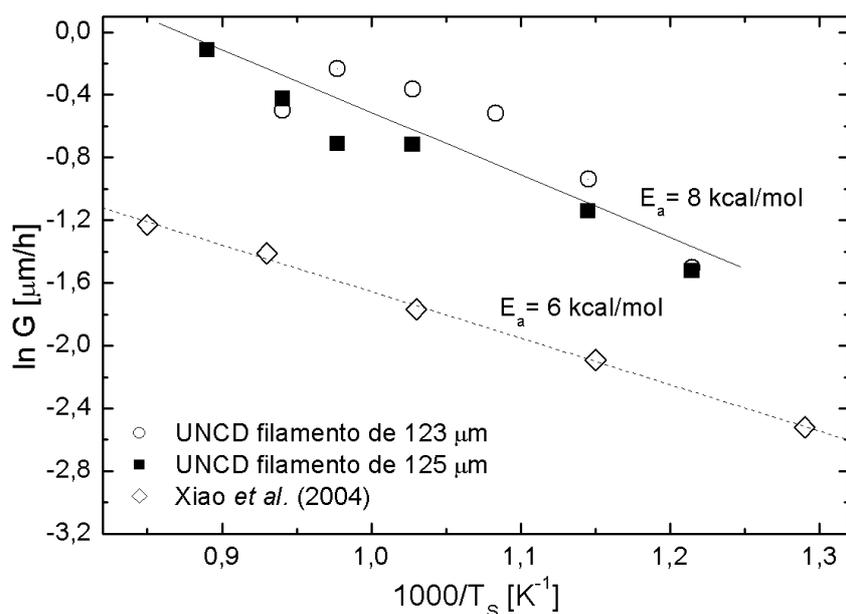


Figura 3.10 – Gráfico de Arrhenius: temperatura do substrato versus taxa de crescimento calculada pela espessura, dois grupos de experimentos são apresentados: ○ obtido com filamentos de 123 μm, ■ 125 μm de diâmetro e ◇ evoluído por Xiao *et al.* (2004). Ambiente típico de crescimento de UNCD.

Como pode ser visto na Figura 3.10, dois diferentes valores foram obtidos para a energia de ativação: 8 e 6 kcal/mol. Mas, como também pode ser visto nesta figura, os pontos obtidos neste trabalho (8 kcal/mol) apresentam-se mais espalhados que os de Xiao (6 kcal/mol). O que pode ter ocorrido, neste caso, é que no trabalho de Xiao *et al.* a taxa de crescimento do filme foi monitorada *in situ* por *laser reflection interferometry* (LRI), diferentemente das amostras deste trabalho onde a taxa de crescimento do filme foi obtida através da imagem de MEV da seção transversal da amostra e pelo tempo de crescimento total. A medida através de LRI é mais confiável, pois através desta técnica é possível diferenciar claramente o período do princípio da coalescência do começo da nucleação do filme (MCCAULEY, 1998). Ou seja, através desta técnica é possível melhorar a exatidão da medida do tempo de indução (período de tempo do início da nucleação o item d descrito na seção 3.1). Sendo assim, a medida por espessura realizada por Xiao apresenta-se mais confiável que a medida por espessura realizada

neste trabalho, tendo em vista que a nossa medida de espessura não considera o tempo de indução, que tende a ser maior em um ambiente de UNCD.

A discussão proposta acima fica mais clara ao se comparar o valor de energia de ativação encontrado por Xiao (6 kcal/mol) com a energia de ativação calculada através da taxa de crescimento mássica (6 kcal/mol), vide Figura 3.11. É mais confiável a medida através da diferença de massa da amostra, antes e depois da deposição, do que pela espessura do filme observada por MEV. Isto porque nesta última não importa o tempo de indução (o substrato é de diamante) e não são levadas em conta as possíveis diferenças de massa específica do filme depositado, visto que no cálculo da taxa só é levada em conta a incorporação de carbono no filme. Esta observação é de extrema importância neste trabalho, principalmente se tratando de crescimento de nanoestruturas de carbono, onde são esperadas diferenças na massa específica do filme, como discutido na seção anterior.

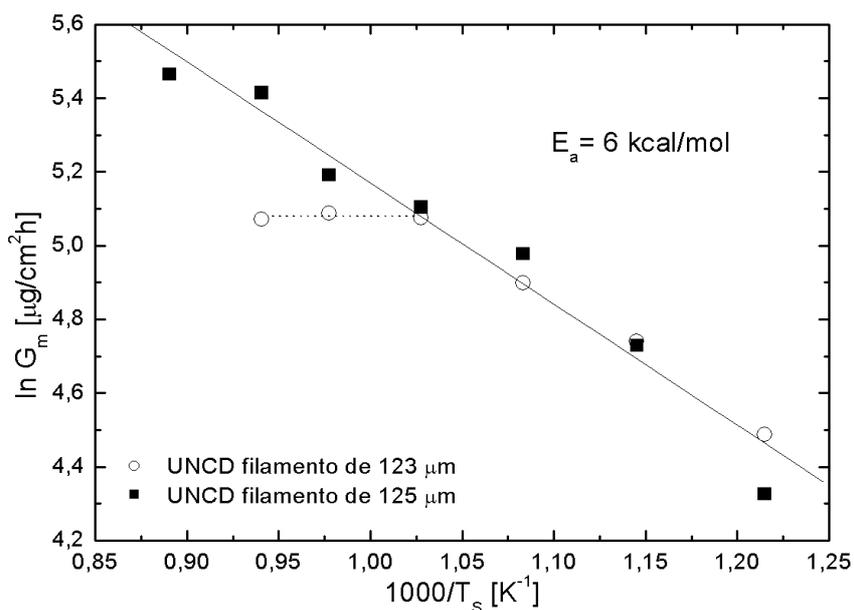


Figura 3.11 – Gráfico de Arrhenius: temperatura do substrato versus taxa de crescimento calculada pela massa, dois grupos de experimentos são apresentados: obtido com filamentos de  $\circ$  123  $\mu\text{m}$  e  $\blacksquare$  125  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

Então, como pode ser notado na Figura 3.11, o valor calculado para a energia de ativação através da incorporação de massa está de acordo com o calculado por Xiao *et al.* O que pode ser um indicativo de que tanto as amostras aqui obtidas como as de Xiao *et al.* foram depositadas no mesmo regime de crescimento. Regime este que é ativado termicamente, visto que a taxa de crescimento está aumentando com a temperatura do substrato.

Porém, apesar dos dois gráficos de Arrhenius (Figura 3.10 e 3.11) confirmarem que as amostras foram crescidas em um regime ativado termicamente, o que é esperado no caso de crescimento de estruturas de diamante via reatores de CVD, o valor da energia de ativação calculada (6 kcal/mol) está em desacordo com a reação de incorporação do radical metila<sup>m</sup> (10 kcal/mol) e o regime de crescimento de MCD e NCD (10 kcal/mol), discutido nas secções anteriores. Baseado nestas mesmas observações, Xiao *et al.* (2004) enfatiza estas diferenças em seu trabalho e propõe, assim como os outros autores pesquisados na seção anterior<sup>n</sup>, que no regime de crescimento do UNCD a reação de incorporação do dímero C<sub>2</sub> é quem está limitando o processo, ao contrário do MCD onde a incorporação do radical metila é quem limita o processo.

Independente da interpretação realizada pelos autores da literatura, e no intuito de se analisar o item (b) descrito na seção 3.1, neste trabalho será feita uma avaliação mais profunda dos filmes aqui obtidos a fim de se definir qual seria o mecanismo de crescimento limitante do ambiente de deposição do UNCD. Para este estudo, as técnicas de caracterização MEV, Raman, AFM e Raios-X serão utilizadas para avaliar as amostras aqui depositadas. Visto que a tendência observada para ambos os grupos de amostras foi a mesma, e para diminuir a quantidade de figuras desta seção, somente a análise das amostras depositadas usando o filamento de 123 µm serão apresentadas.

A morfologia superficial das amostras pode ser vista na Figura 3.12 e sua correspondente imagem da seção transversal na Figura 3.13. As imagens das amostras obtidas com a temperatura do substrato entre 550 e 800°C revelaram uma morfologia

---

<sup>m</sup> proposta por Warnatz *et al.* (BEHRENDT *et al.*, 1996; RUF *et al.*, 1996; RUF *et al.*, 2000)

<sup>n</sup> McCauley *et al.* (1998), Kulisch *et al.* (2006) e Potocky *et al.* (2006)

composta de grãos muitos finos, crescidos com uma alta taxa de re-nucleação e contorno de grãos abruptos, uma estrutura granular de crescimento (com uma morfologia uniforme ao longo do crescimento) e uma rugosidade independente da espessura do filme. Conforme descrito na seção 2.1.3, todos estes aspectos corroboram com a definição de que estas amostras são compostas de grãos ultrananocristalinos de diamante. No entanto, a amostra obtida a mais alta temperatura do substrato (850°C) apresentou uma morfologia diferente, como pode ser visto em diferentes ampliações na Figura 3.12.g. Esta mesma morfologia, composta por lamelas de grafite e regiões onde até mesmo nanotubos de carbono são desenvolvidos, também foi observada por Mikeheev *et al.* (2008) em seu experimento e foi chamada de nanografite.

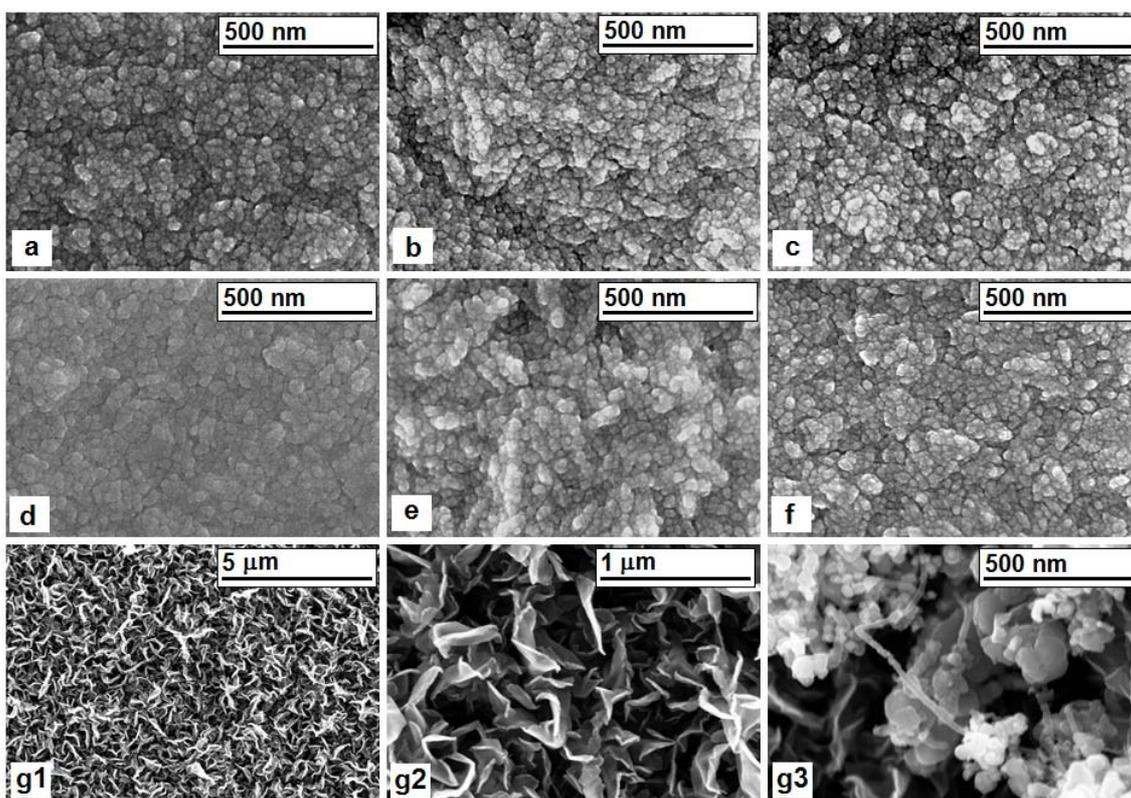


Figura 3.12 – Imagem MEV da superfície das amostras obtidas em um ambiente de crescimento de UNCD, usando filamentos de 123  $\mu\text{m}$ , sob a temperatura do substrato de: (a) 550, (b) 600, (c) 650, (d) 700, (e) 750 e (f) 800 °C. (g1), (g2) e (g3) são imagens em diferentes ampliações obtidas da mesma amostra a 850 °C.

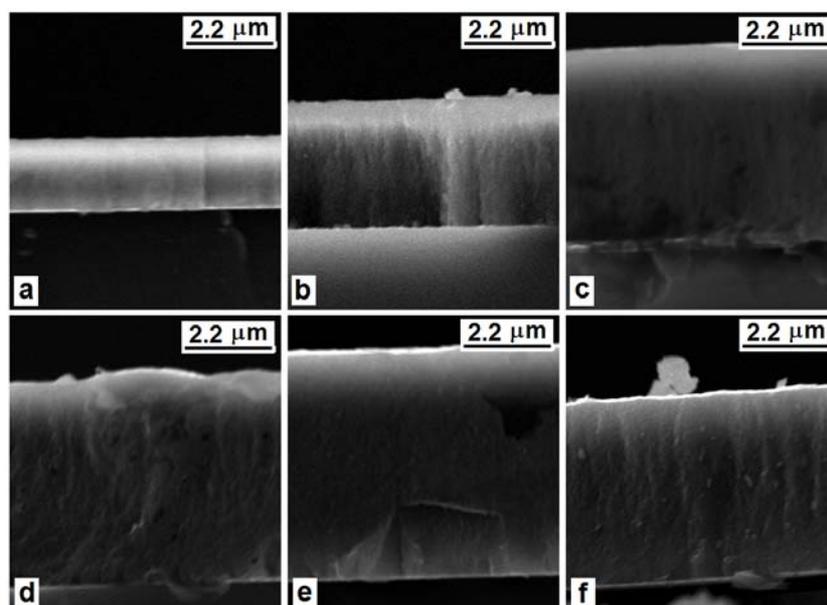


Figura 3.13 – Imagem MEV da seção transversal das amostras da Figura 3.12. Temperatura do substrato de: (a) 550, (b) 600, (c) 650, (d) 700, (e) 750 e (f) 800 °C.

Na análise composicional por espectroscopia Raman da superfície das amostras (Figura 3.14) foram utilizados dois diferentes comprimentos de onda do laser: 514.5 nm (visível) e 325 nm (UV). O espectro Raman no visível foi escolhido para acompanhamento da evolução dos picos de primeira e segunda ordem. Para este estudo, o comprimento de onda no visível é mais apropriado, pois é melhor na detecção de diferentes compostos de carbono (WILLIAMS *et al.*, 2006; ANTUNES *et al.*, 2006). O espectro Raman no UV foi escolhido para se obter a deconvolução das bandas  $I_D/I_G$  das amostras de diamante. Para estes cálculos, o comprimento de onda no UV é mais apropriado que o do visível, pois é melhor na detecção do pico  $1332\text{ cm}^{-1}$  referente às ligações da fase  $sp^3$  (diamante) (HUANG *et al.*, 2002).

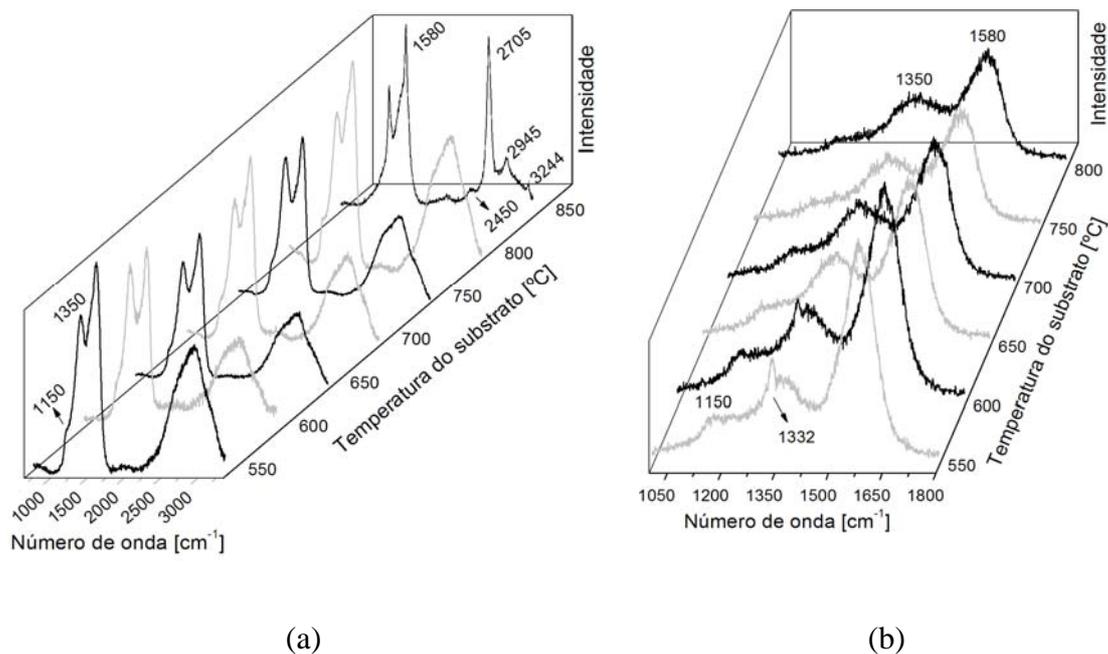


Figura 3.14 – Espectro Raman usando um laser de (a)  $\lambda=514.5$  nm e (b)  $\lambda=325$  nm, da superfície das amostras da Figura 3.12.

A partir dos espectros Raman é possível observar as seguintes posições: (i) a banda em  $1150\text{ cm}^{-1}$ , assinatura do transpoliacetileno de nanoestruturas de diamante; (ii) pico em  $1332\text{ cm}^{-1}$ , assinatura do diamante; (iii) pico em  $1350\text{ cm}^{-1}$  referente à banda D da grafite; (iv) pico em  $1580\text{ cm}^{-1}$  referente a banda G da grafite; (v) banda em  $2450\text{ cm}^{-1}$  e pico em  $2705\text{ cm}^{-1}$  referentes ao  $G'$  da grafite; (vi) pico em  $2945\text{ cm}^{-1}$  referente ao D+G da grafite e (vii) pico em  $3244\text{ cm}^{-1}$  referente ao  $2D'$  da grafite. Maiores detalhes a cerca destes picos e bandas podem ser encontrados no trabalho de Antunes *et al.* (2006). No que concerne este trabalho, basicamente é necessário saber que os picos em  $1332\text{ cm}^{-1}$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$  estão intrinsecamente relacionados com estruturas de diamante (ligações tipo  $sp^3$ ) e os outros picos e bandas com estruturas gráficas (ligações tipo  $sp^2$ ), principalmente a banda em torno de  $1580\text{ cm}^{-1}$  (banda G).

Analisando estes picos e bandas mostrados na Figura 3.14.a, é possível notar que os picos G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) e D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) característicos da grafite, aumentam com a temperatura do substrato. Isto é um indicativo de que, à medida que a temperatura do

substrato aumenta também aumenta a quantidade de ligações do tipo  $sp^2$  do filme ou seja, o filme aparenta estar grafitizando a maiores temperaturas. Outra observação importante é com relação ao pico em  $1332\text{ cm}^{-1}$ , característico do diamante, que se apresenta somente nas amostras obtidas com temperatura do substrato em  $550$  e  $600^\circ\text{C}$  (Figura 3.14.b). Isto é um indicativo de que à medida que a temperatura do substrato está aumentando, se está diminuindo a quantidade de ligações do tipo  $sp^3$  do filme, ou seja, o filme vai deixando de ser diamante a maiores temperaturas. Outro aspecto importante é com relação à amostra obtida a  $850^\circ\text{C}$ , onde o espectro Raman de segunda ordem apresenta todos os picos relacionados à grafite (D, G, G', D+G e  $2D'$ ) o que corrobora com a idéia de que a amostra seja mesmo um composto de nanografite, como proposto acima na análise por MEV.

A deconvolução dos espectros Raman UV é feita neste trabalho no intuito de se realizar uma melhor análise destes espectros. A deconvolução de espectros Raman é uma análise bem conhecida na literatura e geralmente usada em trabalhos que pretendem demonstrar a evolução do grau de desordem das ligações  $sp^2$  (FERRARI; ROBERTSON, 2001). Esta deconvolução é mostrada na Figura 3.15. Através desta divisão, e com base nos valores da intensidade de cada banda, é feito um cálculo utilizando um valor numérico correspondente à área das respectivas bandas D e G. A área calculada para a banda D é chamada de  $I_D$  e para a banda G de  $I_G$ . Sendo assim é possível se obter a relação  $I_D/I_G$  de cada espectro.

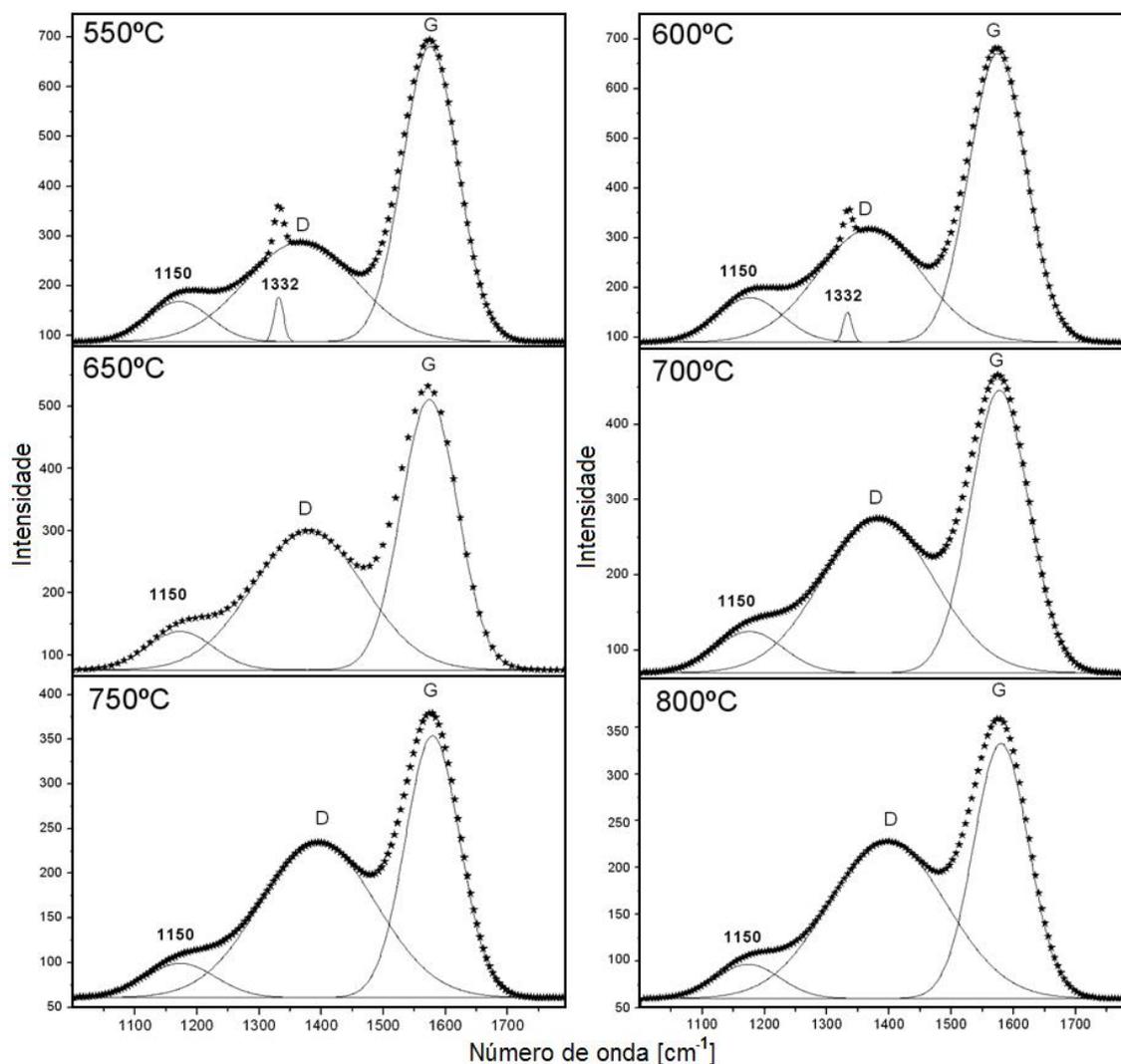


Figura 3.15 – Deconvolução do espectro Raman da Figura 3.14.b em função das bandas D e G do grafite, do transpoliacetileno e do pico do diamante.

O  $I_D/I_G$  além de ser calculado pela área da banda, como explicado acima, também pode ser calculado através de sua intensidade. Na Figura 3.16 apresenta-se a relação  $I_D/I_G$ , tanto pela área como pela intensidade, de cada espectro Raman obtido nas diferentes temperaturas de substrato. A partir desta figura, pode ser visto que a relação  $I_D/I_G$  aumenta com o aumento da temperatura. Este comportamento também é bem conhecido da literatura (FERRARI; ROBERTSON, 2001) e indica que a quantidade e a desordem dos compostos gráfiticos das amostras está aumentando à medida que a temperatura do substrato aumenta. Isto confirma a observação feita anteriormente de que através do

espectro Raman é possível notar que a quantidade de ligações do tipo não diamante, especialmente ligações tipo  $sp^2$ , está aumentando juntamente com a temperatura do substrato.

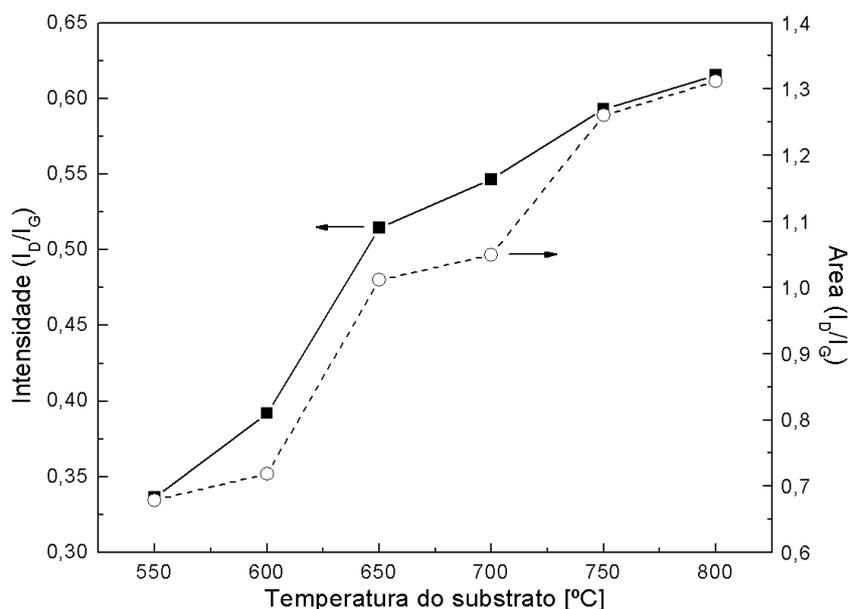


Figura 3.16 – Relação  $I_D$  por  $I_G$  das bandas demonstrada na Figura 3.15.

O espectro de raios-X (imagem interna da Figura 3.17) mostra picos nos ângulos de  $2\theta = 44^\circ$ ,  $75.5^\circ$  e  $91.73^\circ$  correspondentes a difrações do plano do diamante (111), (220) e (311), respectivamente. Estes mesmos picos foram encontrados para as amostras depositadas em substratos com temperaturas de 550 a 800°C: o que comprova que as mesmas são compostas por uma estrutura de diamante. Na mesma figura (externa), é possível ver que a largura a meia altura do pico a  $44^\circ$  aumenta com o aumento da temperatura. Este comportamento expresso junto a conhecida fórmula de Scherrer (descrita com detalhes no apêndice A.3) indica que o tamanho do grão do plano (111) do diamante está diminuindo a temperaturas maiores (BARBOSA *et al.*, 2009; MA *et al.*, 2006; YANG *et al.*, 2001). Ou seja, confirma que ocorre uma tendência de diminuição do tamanho do grão de diamante com o aumento da temperatura do substrato.

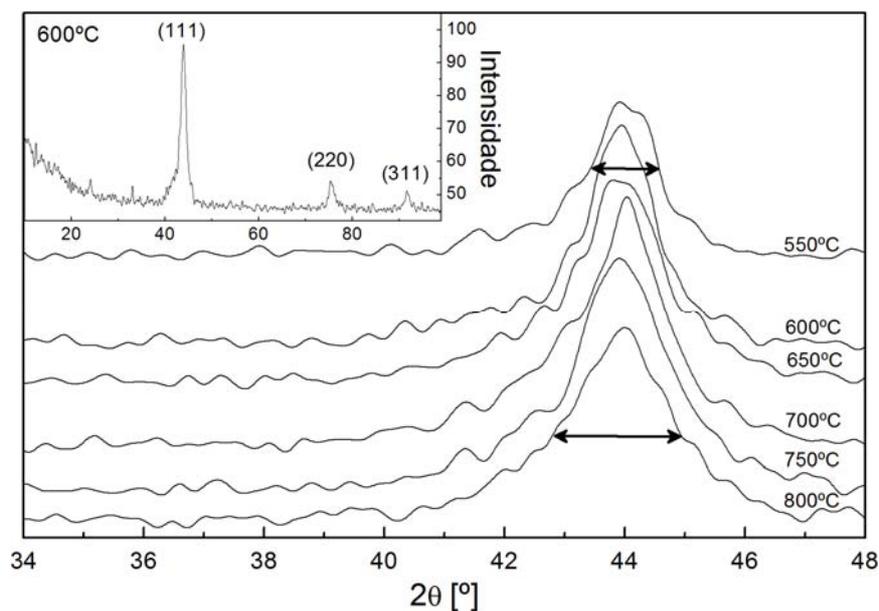


Figura 3.17 – Espectros de difração de Raios X da superfície das amostras da Figura 3.12. O espectro interno revela picos nos ângulos a  $2\theta=44^\circ$ ,  $75.5^\circ$  e  $91.73^\circ$  correspondentes a difrações do plano do diamante (111), (220) e (311), respectivamente. O espectro maior corresponde à região do plano do diamante (111) depositado nas diferentes temperaturas.

Portanto, a análise morfológica quanto à composicional mostram que as amostras crescidas neste experimento tiveram uma tendência de diminuição no tamanho do grão do diamante e na quantidade de ligações do tipo  $sp^3$  com o aumento da temperatura do substrato. Esta tendência não é a esperada em um sistema de HFCVD, onde o processo de crescimento do diamante é ativado termicamente. Mas, o mais importante desta tendência é que ela confirma que o mecanismo predominante do ambiente de crescimento do UNCD, ao contrário do MCD e NCD, não favorece a deposição de grãos de diamante. No intuito de se realizar uma comparação direta, entre os resultados obtidos através das caracterizações aqui efetuadas e as caracterizações feitas nas amostras de NCD da seção anterior, a Tabela 3.1 foi elaborada. Nesta tabela estão colocados os valores das duas taxas de crescimentos calculadas nesta tese (por massa e espessura), rugosidade média superficial obtida por AFM e tamanho médio do grão de diamante, calculado através da fórmula de Scherrer.

Tabela 3.1 – Comparação das propriedades do UNCD<sup>o</sup> e NCD crescido em diferentes temperaturas do substrato.

Temperatura do substrato [°C]	UNCD				NCD			
	Taxa de crescimento massa [μg/cm <sup>2</sup> h]	Taxa de crescimento espessura [μm/h]	Tamanho do grão obtido por Raios-X [nm]	r.m.s. Rugosidade Superficial [nm]	Taxa de crescimento massa [μg/cm <sup>2</sup> h]	Taxa de crescimento espessura [μm/h]	Tamanho do grão obtido por Raios-X [nm]	r.m.s. Rugosidade Superficial [nm]
550	88.88	0.22	6.74	15.47	30.77	0.10	10.85	37.7
600	114.46	0.39	6.47	14.36	35.44	0.09	12.01	33.4
650	134.09	0.59	5.40	12.25	55.57	0.14	15.18	79.9
700	160.03	0.69	4.93	12.47	121.63	0.24	19.33	110.0
750	161.89	0.79	4.87	11.53	104.59	0.26	19.79	169.0
800	159.44	0.60	4.58	12.37	113.49	0.25	22.17	318.0

<sup>o</sup> Dados do experimento realizado nesta seção usando filamento com diâmetro de 123 μm.

Na Tabela 3.1 é possível ver que as taxas de crescimento encontradas para o UNCD são maiores que as do NCD. Isto é esperado, visto que o UNCD é descrito na literatura como tendo uma alta taxa de re-nucleação em detrimento do NCD (WILLIAMS *et al.*, 2006). Ainda nesta tabela é possível ver que a variação na rugosidade média superficial é bem mais abrupta no caso do NCD que do UNCD. Isto também é esperado pois, segundo a literatura (WILLIAMS *et al.*, 2006), um dos aspectos que diferencia o NCD do UNCD é que para o NCD a rugosidade aumenta com o aumento da espessura do filme enquanto o UNCD possui uma rugosidade independente da mesma. Todos estes aspectos corroboram com a definição de que as amostras aqui depositadas são realmente compostas por grãos ultrananocristalino de diamante.

Um dos aspectos intrigantes da análise estrutural aqui realizada é com relação aos tamanhos de grãos do diamante medidos através da técnica de raios-x, discutido a partir da Figura 3.17 e demonstrado em valores na Tabela 3.1. No caso do NCD ele está aumentando com o aumento da temperatura do substrato, enquanto que no caso do UNCD ele está diminuindo. O comportamento normal de um processo termo ativado é a obtenção de um aumento no tamanho do grão junto o aumento da taxa de crescimento. Este é o caso do NCD, que demonstra um comportamento normal em um processo termo ativado como o de crescimento de diamante CVD. Entretanto, para o UNCD a tendência é contrária ao esperado. Esta é uma observação muito importante com relação à interpretação dos resultados aqui obtidos, pois mostra que no caso do crescimento de UNCD não é possível fazer uma relação direta entre a energia de ativação medida e um mecanismo de crescimento de diamante ativado termicamente.

Os valores da Tabela 3.1 e as Figuras 3.16 e 3.17 indicam um caminho para entendimento destes resultados controversos do UNCD em comparação com o NCD. É conhecido através da literatura (YANG *et al.*, 2001) que “a densidade de defeitos nos cristais afeta fortemente o tamanho do grão calculado através de picos de raios-X”. Então, o comportamento de diminuição do tamanho do grão observado para o UNCD sugere que a densidade de defeitos das ligações do diamante (111) aumenta com a temperatura do substrato. Esta tendência está de acordo com a análise dos espectros

Raman, que mostra um aumento na densidade de defeitos com a temperatura do substrato. O aumento da relação  $I_D/I_G$  indica que o aumento na densidade de defeitos está diretamente relacionada com a formação de fases  $sp^2$  no filme (FERRARI; ROBERTSON, 2001). Portanto, as técnicas de análise aqui usadas apresentam resultados complementares. A análise através de espectros Raman mostra um aumento na densidade de defeitos com um aumento da fase  $sp^2$ , enquanto, a análise da difração de raios-x mostra a mesma tendência, só que diretamente na estrutura do diamante com a redução do tamanho do grão. O aumento dos compostos gráfiticos nas amostras de UNCD indica que a competição entre as fases de crescimento  $sp^2$  e  $sp^3$  é alta e provavelmente é responsável pelo aumento na densidade de defeitos e, portanto, diminuição do tamanho do grão de diamante.

Levando em consideração todo o estudo morfológico e estrutural feito nas amostras acima e as diferenças entre o valor da energia de ativação calculado para o UNCD (6 kcal/mol - Figura 3.11) e o NCD e MCD (10 kcal/mol - Figuras 3.9 e 3.2 respectivamente) a seguinte conclusão é realizada e publicada (BARBOSA *et al.*, 2009) por esta tese: A diferença encontrada nos valores da energia de ativação da deposição do UNCD e NCD / MCD, provavelmente não é devido a diferença entre o mecanismo de crescimento de diamante 6 kcal/mol para a reação de incorporação do dímero  $C_2$  e 10 kcal/mol para a reação de incorporação do radical metila, como proposto na literatura (SHENDEROVA *et al.*, 2006; GRUEN, 1999; REDFERN *et al.*, 1996; HOFFMAN *et al.*, 2006; MCCAULEY *et al.*, 1998). O que, possivelmente, está acontecendo é que, no caso do ambiente de crescimento de UNCD, a grande competição entre as fases de crescimento  $sp^2$  (grafite) e  $sp^3$  (diamante) é responsável pelas diferenças encontradas no valor da energia de ativação; e não diferenças entre mecanismos de crescimento de diamante (fase  $sp^3$ ).

Outra observação interessante é com relação à análise realizada pelos autores que calcularam este menor valor de energia de ativação e relacionaram o mesmo a um modelo novo de crescimento de fase  $sp^3$ , baseado na reação de incorporação do dímero  $C_2$ . Na Figura 3.18 são mostrados os espectros Raman obtidos por Xiao (XIAO *et al.*, 2004; MCCAULEY *et al.*, 1998) onde é possível observar claramente, através das setas

inseridas, que a intensidade do pico em  $1332\text{ cm}^{-1}$ , referente a ligações  $\text{sp}^3$  (diamante) está diminuindo com relação a banda em  $1580\text{ cm}^{-1}$  (grafite), à medida que a temperatura do substrato aumenta. Este comportamento demonstra que até mesmo as amostras obtidas por Xiao e McCauley estão sofrendo uma tendência de diminuição de compostos de diamante e aumento de compostos não-diamante, com o aumento da temperatura. Já na Figura 3.19, é demonstrado o resultado obtido por Kulisch *et al.* (2006) onde também é possível observar claramente, através das setas inseridas, que a largura à meia altura do pico (111) do diamante está aumentando à medida que a temperatura do substrato aumenta. Este comportamento demonstra que até mesmo as amostras obtidas por Kulisch estão sofrendo uma tendência de diminuição do tamanho do grão com o aumento da temperatura do substrato. Todos os outros artigos aqui consultados (REDFERN *et al.*, 1996; XIAO *et al.*, 2006; KULISCH *et al.*, 2006; POTOCKY *et al.*, 2006) não apresentaram espectros de espalhamento Raman ou difração de raios-X. Esta comparação com os resultados da literatura é muito importante para confirmar que os resultados e conclusões aqui apresentados são totalmente coerentes com os resultados de outros autores. Apenas uma análise mais detalhada dos efeitos, não percebidos anteriormente, nos leva a conclusões totalmente diversas.

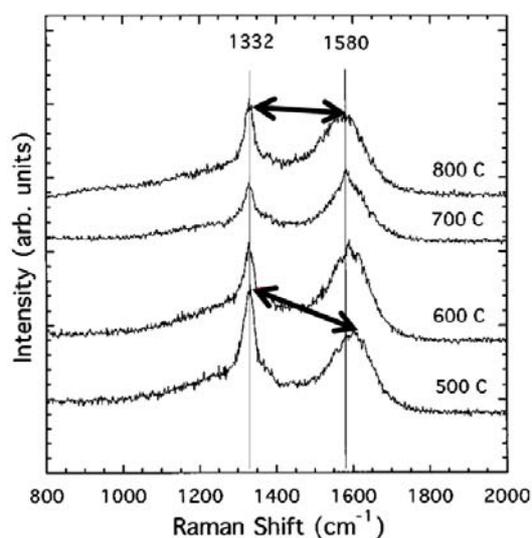


Figura 3.18 – Espectros Raman das amostras de Xiao *et al.* (2004) obtidos na referência de McCauley *et al.* (1998).

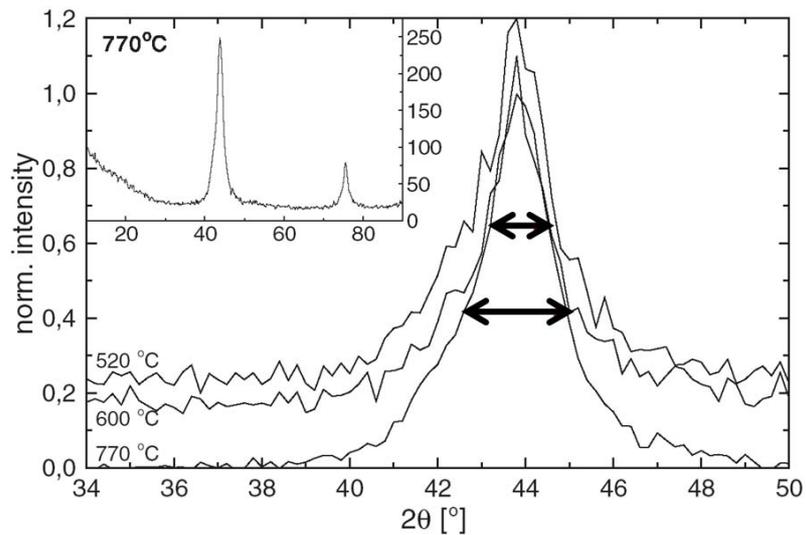


Figura 3.19 – Difractometria de raios-x das amostras obtidas por Kulisch *et al.* (2006).

Portanto, toda análise realizada nesta seção demonstra que se deve ter muito cuidado ao se aferir um modelo de crescimento baseado no cálculo de energia de ativação. Neste caso o que ocorreu foi que os autores não tomaram as devidas precauções descritas na seção 3.1. Principalmente no que diz respeito ao item (b), onde é descrito que mecanismos de crescimento competitivos podem contribuir para uma dependência da temperatura inseparável. Sendo assim, seria necessária uma avaliação mais profunda dos filmes obtidos a fim de se definir qual seria o mecanismo limitante ( $sp^2$  ou  $sp^3$ ).

Outro resultado muito interessante, obtido e publicado a partir desta tese (BARBOSA *et al.*, 2009), é com respeito à variação da massa específica do filme, que foi calculada através da divisão da taxa de crescimento mássica pela taxa de crescimento por espessura dos filmes de UNCD depositados ( $G_m/G$ ). Como pode ser visto na Figura 3.20, a massa específica do filme diminui consideravelmente com o aumento da temperatura do substrato: do valor da massa específica do diamante (em torno de  $4 \text{ g/cm}^3$ ) para o valor da massa específica da grafite (em torno de  $2 \text{ g/cm}^3$ ). Este resultado corrobora as conclusões obtidas por esta tese, pois demonstra claramente que o filme de UNCD é obtido em um regime de crescimento onde há o favorecimento de deposição de grafite em detrimento ao diamante. Além disso, ele confirma a observação feita no item (c) da seção 3.1 de que medidas através da espessura do filme podem induzir a erros de

interpretação no caso de variação da massa específica das amostras, e confirma a observação realizada na seção anterior (3.2) de que a alta taxa de re-nucleação do diamante nanoestruturado pode induzir a uma grande densidade de defeitos e, conseqüentemente, diminuir a massa específica do filme.

Enfim, o estudo da influência da temperatura do substrato no ambiente de crescimento de diferentes estruturas de diamante aqui realizado propõe para a comunidade científica que: (i) para se ter uma medida confiável a taxa de crescimento do diamante deve ser calculada através de um método que leve em consideração o tempo de indução da deposição e a variação da massa específica do filme; (ii) o diamante CVD cresce sob um regime de alta competição entre os crescimentos das fases  $sp^2$  e  $sp^3$ , por isso deve-se ter muito cuidado ao aferir um modelo de crescimento pela energia de ativação calculada; (iii) no caso específico do UNCD ocorre o favorecimento de crescimento da fase  $sp^2$  com o aumento da temperatura do substrato; (iv) quando a fase  $sp^2$  está governando o processo de crescimento a energia de ativação tende a diminuir de um valor de 10 para 6 kcal/mol; (v) filmes de UNCD crescidos sob uma baixa temperatura do substrato são mais cristalinos que os obtidos a mais alta temperatura; (vi) a deposição do carbono com uma ligação do tipo  $sp^3$  (diamante) via reatores de CVD é regido basicamente pela reação de incorporação do radical metila em uma rede do tipo diamante; (vii) somente um modelo de crescimento mais completo, que considere a incorporação de fases do tipo não diamante, principalmente fases  $sp^2$ , poderá descrever o mecanismo de crescimento do UNCD.

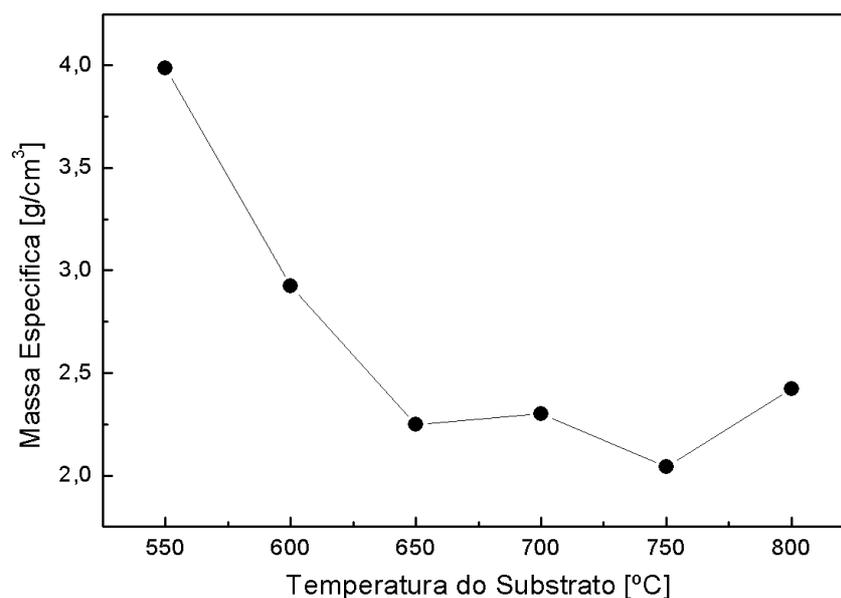


Figura 3.20 – Variação da massa específica do filme em função da temperatura do substrato das amostras da Figura 3.12.

Atualmente não existe na literatura um modelo de crescimento de diamante que também considere a deposição de fases  $sp^2$ . Até mesmo o modelo de Paul May *et al.* (2008) que é o mais atual e respeitado pela comunidade científica no presente momento, pois consegue simular não só a taxa de crescimento como o tamanho do grão de diamante a ser obtido, ainda não conseguiu descrever totalmente o crescimento do UNCD, visto o que ele próprio descreve em um de seus últimos artigos (MAY; MANKELEVICH, 2008): “Nosso modelo falha em prever o crescimento do pequeno tamanho de grão do UNCD em um reator de MWCVD, sendo assim, no caso do UNCD ainda é preciso mais estudos teóricos/experimentais para descrever o mecanismo de re-nucleação desta condição não usual de deposição”. Nesta tese é especulado que provavelmente isto ocorre porque ele ainda não considera a incorporação de fases  $sp^2$  em seu modelo.

No intuito de se obter maiores esclarecimentos a respeito do intrigante ambiente de crescimento do UNCD, na próxima seção será realizado um estudo da influência de diferentes concentrações de metano neste meio.

### 3.2 Influência da concentração de metano na deposição de UNCD

O estudo da taxa de crescimento em função da temperatura do substrato para diferentes concentrações de metano é de extrema importância, porque pode prover maiores esclarecimentos a respeito da cinética da fase gasosa envolvida na deposição do diamante. Existem muitas publicações que reportam esta influência no reator CVD (BULHMANN *et al.*, 1999; HAUBNER; LUX, 2002; WINDISCHMANN *et al.*, 1991; DANDY; COLTRIN, 1994; MORTET *et al.*, 2004; VENÂNCIO, 2006). Entretanto, para um ambiente composto por excesso de argônio, como no caso da deposição de UNCD, a quantidade de artigos é muito escassa (AZEVEDO *et al.*, 2008). É bem conhecido na literatura que existe uma forte correlação entre a concentração de metano e a variação da taxa de crescimento e a morfologia do filme depositado, e isto ocorre tanto para o ambiente de crescimento de MCD (BUHLMANN *et al.*, 1999; HAUBNER; LUX, 2002) quanto de NCD (AZEVEDO *et al.*, 2008; MAY; MANKELEVICH, 2006). No intuito de se examinar esta correlação vários experimentos serão apresentados nesta tese, levando-se em conta o mesmo ambiente de crescimento de UNCD apresentado na seção anterior. Os resultados destes experimentos serão comparados com os resultados obtidos por outros autores que reportam a deposição de nanoestruturas de carbono. Para este trabalho, tanto o reator quanto as condições usadas no experimento da seção anterior serão as mesmas, com exceção à concentração de metano: 0.125, 0.25, 0.5, 1.5 e 2%, balanceada com hidrogênio e 90% de argônio. Nas amostras crescidas a 0.25 e 0.5% de metano serão usadas as temperaturas do substrato de 550, 600, 650, 700, 750 e 800°C (assim como foi usada a 1% de metano na seção anterior) e para as crescidas a 0.125, 1.5 e 2% de metano somente será usada a temperatura de 750°C. A amostra de 0.125% de metano foi crescida sob o tempo de deposição de 24 horas (devido ao baixo valor da taxa de crescimento observado) enquanto todas as outras foram crescidas no tempo médio de 8 horas. Os resultados das diferentes taxas de crescimento obtidas para as amostras depositadas a 1% de metano da seção anterior, também serão utilizados na montagem dos gráficos desta seção.

Na Figura 3.21 apresenta-se o gráfico de Arrhenius, com a taxa de crescimento calculada pela espessura do filme das amostras obtidas para comparação com os

resultados obtidos por outros autores. Dois grupos de dados são demonstrados nesta figura: o primeiro onde a energia de ativação foi calculada em torno de 8 kcal/mol e o segundo em torno de 6 kcal/mol. O primeiro grupo é composto dos seguintes experimentos: (i) ▲ obtido na seção anterior usando a mistura de 1% de CH<sub>4</sub>, 9% de H<sub>2</sub> e 90% de Ar, (ii) ■ obtido usando a mistura de 0.5 % de CH<sub>4</sub>, 9.5% de H<sub>2</sub> e 90% de Ar e (iii) ○ obtido por Kulisch *et al.* (2006) usando a mistura de 17% de CH<sub>4</sub> em N<sub>2</sub> em um reator de MWCVD. O segundo grupo é composto dos seguintes experimentos: (i) ● obtido usando a mistura de 0.25% de CH<sub>4</sub>, 9.75% de H<sub>2</sub> e 90% de Ar, (ii) □ obtido por Xiao *et al.* (2004) usando a mistura de 1% de CH<sub>4</sub> em Ar em um reator de MWCVD e (iii) Δ obtido por Potocky *et al.* (2006) usando a mistura de 5% de CH<sub>4</sub> em H<sub>2</sub> em um reator de plasma CVD.

Como pode ser visto na Figura 3.21, as taxas de crescimento calculadas em função da temperatura do substrato apresentaram uma boa aproximação dentro de cada grupo. O interessante é que, não somente a energia de ativação se mantém com valores próximos como, até mesmo as taxas de crescimento estão com valores muito próximos do obtido por outros autores. É impressionante observar esta proximidade de valores considerando que diferentes composições gasosas e métodos CVD de crescimento de diamante foram usados. O único aspecto em comum entre estas taxas de crescimento é que a morfologia dos filmes, em todos os casos, é reportada como sendo de nanoestruturas de diamante. Independente da interpretação que os autores atribuíram aos dados, a similaridade dos resultados mostrados nesta figura pode ser usada para indicar a mesma tendência para um mecanismo de crescimento.

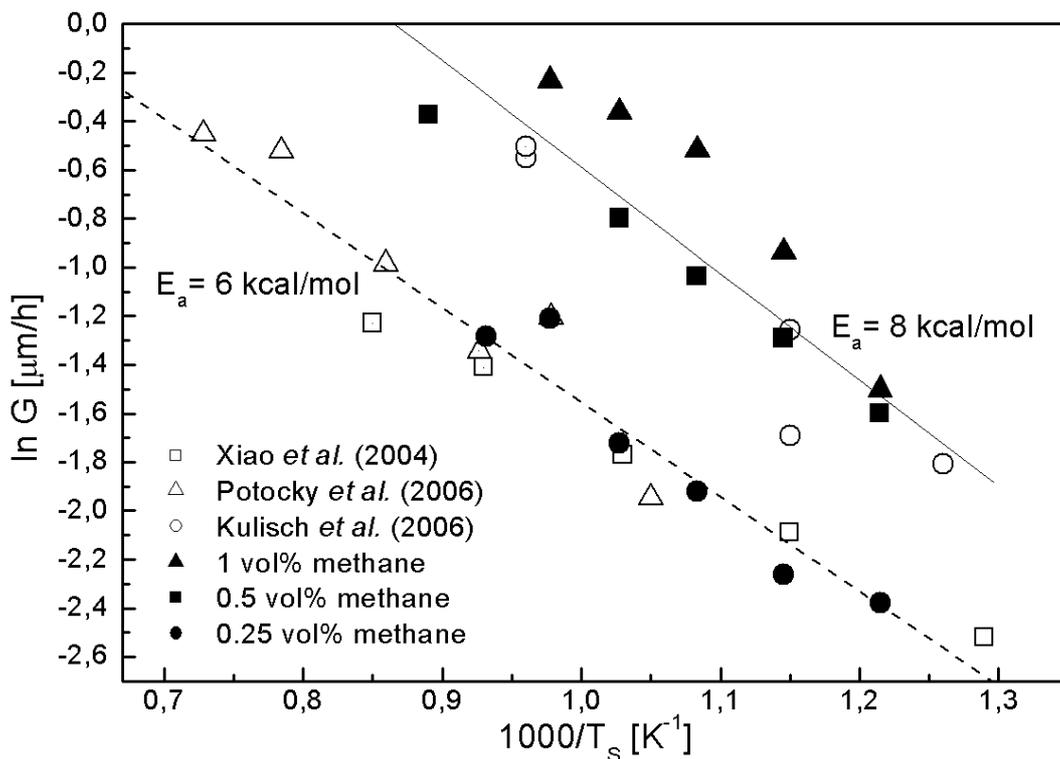


Figura 3.21 – Gráfico de Arrhenius: temperatura do substrato versus taxa de crescimento calculada pela espessura. Comparação entre as diferentes concentrações de metano usadas neste trabalho e diferentes trabalhos. Ambiente de crescimento composto de 90% de Ar, típico de deposição de UNCD.

O gráfico de Arrhenius encontrado para a taxa de crescimento calculada a partir variação de massa da amostra de diamante, antes e depois da deposição, é apresentado na Figura 3.22. Neste gráfico somente os dados obtidos por este trabalho são apresentados e dois grupos de dados são demonstrados: o primeiro, onde foi calculada a energia de ativação em torno de 6 kcal/mol e, o segundo, em torno de 10 kcal/mol. O primeiro grupo é composto dos experimentos usando as misturas gasosas de ▲ 1% de CH<sub>4</sub>, 9% de H<sub>2</sub> e 90% de Ar (mesmo experimento da seção anterior) e ■ 0.5 % de CH<sub>4</sub>, 9.5% de H<sub>2</sub> e 90% de Ar. O segundo grupo é composto somente do experimento usando uma mistura gasosa de ○ 0.25% de CH<sub>4</sub>, 9.75% de H<sub>2</sub> e 90% de Ar.

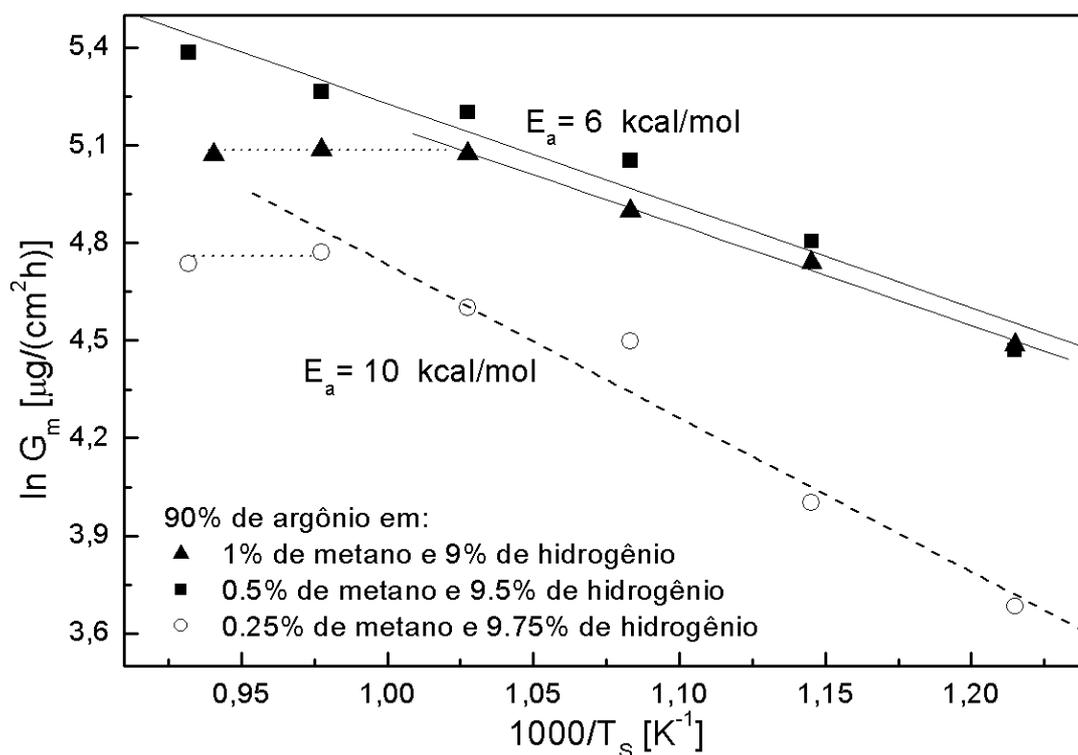


Figura 3.22 – Gráfico de Arrhenius: temperatura do substrato versus taxa de crescimento calculada pela massa. Comparação entre as diferentes concentrações de metano usadas neste trabalho. Ambiente de crescimento composto de 90% de Ar, típico de deposição de UNCD.

Os experimentos do primeiro grupo da Figura 3.22, que apresenta 6 kcal/mol para taxa de crescimento mássica e 8 kcal/mol para taxa de crescimento por espessura, possuem a mesma característica de competição entre as fases  $sp^2$  e  $sp^3$  conforme descrito na seção anterior. O aumento da temperatura do substrato provoca uma diminuição no tamanho do grão de diamante das amostras, medido através de raios-X, e os espectros Raman demonstram um aumento de fases  $sp^2$ , em detrimento da  $sp^3$ . Este comportamento pode ser visto na Figura 3.23 para as amostras obtidas a 0.5% de metano e em detalhes na seção anterior para as amostras obtidas a 1% de metano. Os experimentos do segundo grupo da Figura 3.22, que apresenta 10 kcal/mol para taxa de crescimento mássica e 6 kcal/mol para taxa de crescimento por espessura, apresenta características de deposição preferencial de diamante, conforme descrito nas seções 3.1.1 e 3.1.2. O aumento da temperatura do substrato provoca um favorecimento da fase  $sp^3$  (diamante), observado

por Raman, e um acréscimo do tamanho do grão, medido através de raios-X, como pode ser visto na Figura 3.24.

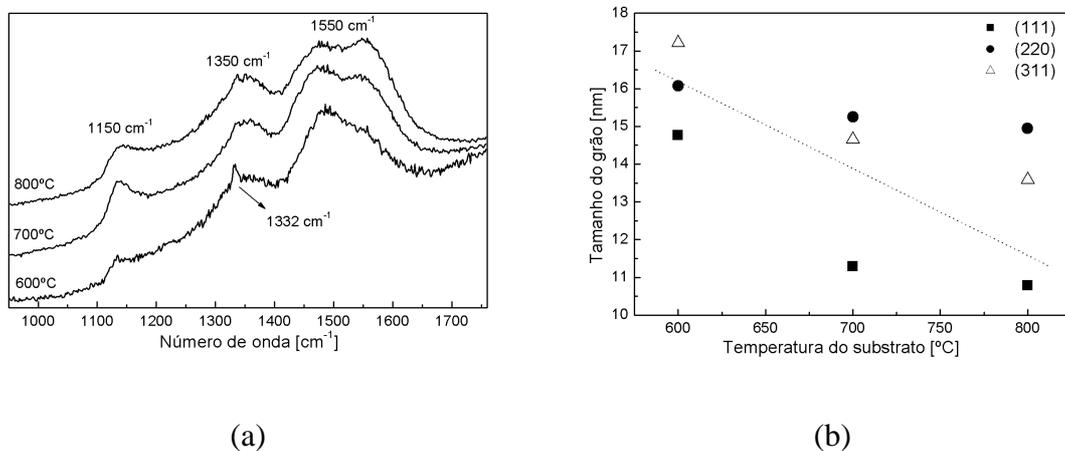


Figura 3.23 – (a) Espectro Raman, usando  $\lambda$  de 514.5 nm, e (b) tamanho do grão calculado, através dos espectros de raios-x, do diamante. Amostras obtidas a 0.5% de  $\text{CH}_4$ , 9.5% de  $\text{H}_2$  e 90% Ar.

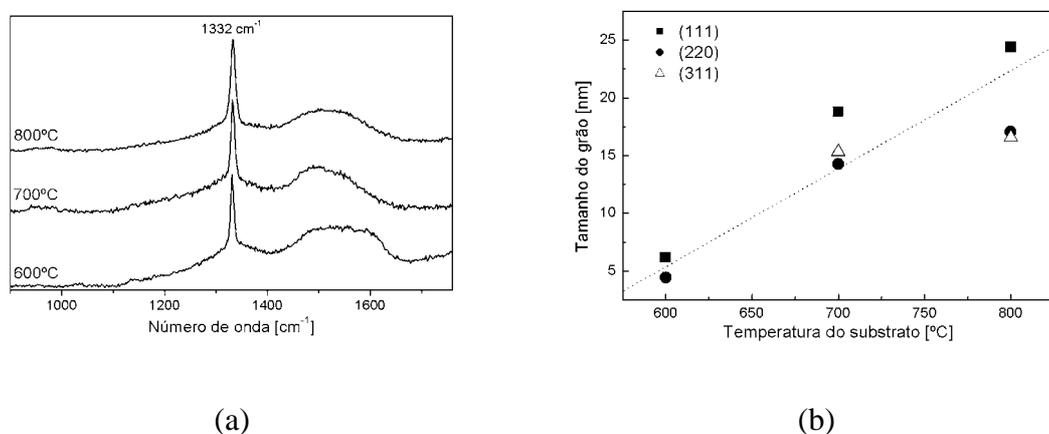


Figura 3.24 – (a) Espectro Raman, usando  $\lambda$  de 514.5 nm, e (b) tamanho do grão calculado, através dos espectros de raios-x, do diamante. Amostras obtidas a 0.25% de  $\text{CH}_4$ , 9.75% de  $\text{H}_2$  e 90% de Ar.

Dos resultados demonstrados acima é interessante observar que é possível obter filmes de diamante microcristalino mesmo sob uma atmosfera de 90% de argônio. Isto demonstra que realmente estas amostras são depositadas em um ambiente bem adverso

no qual a competição entre as fases de crescimento  $sp^2$  e  $sp^3$  é muito alta. O que fica claro ao se comparar os resultados da Figura 3.23 com o da Figura 3.24, onde é possível ver que, com somente 0.25% a mais de hidrogênio e 0.25% a menos de metano na mistura gasosa, o crescimento de fase  $sp^3$  foi favorecido em detrimento da fase  $sp^2$ . Portanto, os experimentos aqui realizados também confirmam este aspecto de alta competição entre as fases  $sp^2$  e  $sp^3$  em ambientes de crescimento de diamante com altas concentrações de argônio, ou seja, o ambiente usualmente usado pela literatura para a deposição de UNCD.

Os dois diferentes valores de energia de ativação obtidos na Figura 3.22 (6 e 10 kcal/mol), juntamente às análises realizadas nas Figuras 3.23 e 3.24, demonstram novamente que a energia de ativação medida através da massa é melhor para ser usada na identificação de um regime de crescimento pois 10 kcal/mol corresponde ao regime de crescimento preferencial de fases  $sp^3$  e o de 6 kcal/mol à alta competição de crescimento entre as fases  $sp^2$  e  $sp^3$ , conforme descrito nas seções anteriores. Finalmente, os experimentos a diferentes temperaturas aqui realizados confirmam que, independente da mistura gasosa (sem, com ou com muito argônio), se o diamante for a fase preferencial de crescimento a mesma energia de ativação é obtida. Isto indica que a reação de incorporação do radical metila (de 10 kcal/mol) proposta por Warnatz *et al.* (BEHRENDT *et al.*, 1996; RUF *et al.*, 1996; RUF *et al.*, 2000), é a limitante do processo, ou seja, é quem rege o crescimento (por exemplo: as amostras obtidas nesta seção a 0.25% de  $CH_4$ , 9.75% de  $H_2$  e 90% de Ar).

A competição entre o crescimento das fases diamante e não diamante é, também, observada com a variação da concentração do metano na alimentação do reator. Há vários artigos da literatura que tratam deste assunto, tanto para as condições de crescimento de MCD (BUHLMANN *et al.*, 1999; HAUBNER; LUX, 2002) quanto para as de NCD (AZEVEDO *et al.*, 2008; MAY; MANKELEVICH, 2006). As amostras obtidas neste trabalho (em um ambiente de crescimento de UNCD) não fugiram a esta regra. Como pode ser visto na Figura 3.25, uma drástica mudança na morfologia superficial do filme obtido ocorre na medida em que se aumenta a concentração de metano. As amostras passam de uma morfologia de microestruturas facetadas de

diamante para uma do tipo “*ballas-like*”, típica de ultrananoestruturas de diamante, e finalmente termina com uma morfologia lamelar composta por uma estrutura gráfica.

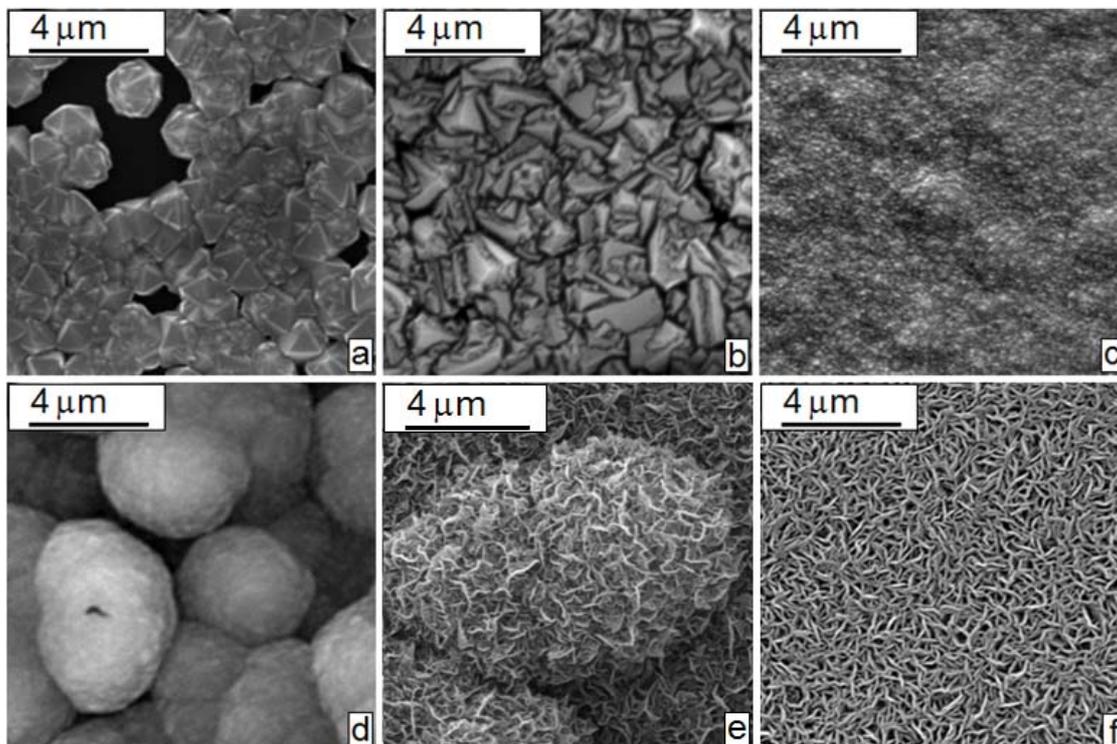


Figura 3.25 – Imagem MEV da superfície das amostras obtidas em um ambiente de crescimento de UNCD sob a temperatura do substrato de 750°C, usando uma mistura gasosa de 90% de argônio e (a) 0.125%, (b) 0.25%, (c) 0.5%, (d) 1%, (e) 1.5% e (f) 2% de metano balanceado com hidrogênio.

Os espectros Raman (Figura 3.26) confirmam as mudanças morfológicas acima observadas. E isto fica muito explícito através do comportamento do pico característico do diamante em  $1332\text{ cm}^{-1}$ : que se apresenta muito intenso nas amostras obtidas a 0.125 e 0.25% de metano, tem uma discreta aparição na amostra em 0.5% de metano, é ocultado pelas outras bandas presentes no experimento a 1% de metano e não está presente nas amostras obtidas a 1.5 e 2% de metano. Enquanto isso, as bandas G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) e D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ), ambas correspondentes a presença de fases  $\text{sp}^2$  na superfície, começam a se tornar evidentes de 1 a 2% de metano e, a presença dos picos de segunda ordem  $\text{G}'$  ( $2705\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{D+G}$  ( $2945\text{ cm}^{-1}$ ) e  $2\text{D}'$  ( $3244\text{ cm}^{-1}$ ) confirmam que as amostras

obtidas a 1.5 e 2% de metano são compostas por um estrutura grafítica. Este comportamento também se exprime através da taxa de crescimento em função da concentração de metano, como será demonstrado a seguir.

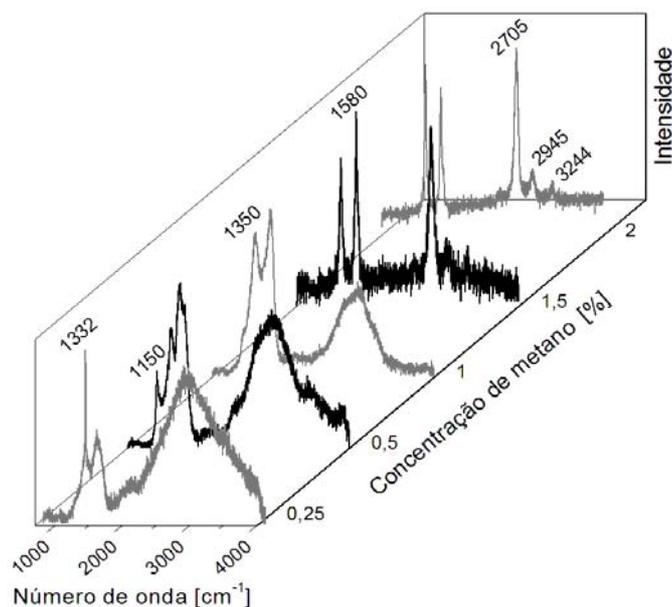


Figura 3.26 – Espectro Raman de segunda ordem, usando  $\lambda=514.5$  nm, das amostras da Figura 3.25.

Nas Figuras 3.27 e 3.28 se apresentam os gráficos de taxa de crescimento em função da concentração de metano à temperatura do substrato de 750°C. Na Figura 3.27 tem-se o gráfico obtido através da taxa de crescimento calculada pela espessura do filme, observada por MEV de sua seção reta, e na Figura 3.28 tem-se a taxa de crescimento calculada através da diferença de massa da amostra de diamante, antes e depois da deposição. Como pode ser visto, nestes gráficos consta uma indicação explícita da análise morfológica e estrutural feita anteriormente e, também, do valor calculado para a energia de ativação. As morfologias típicas apresentadas são:  $\blacklozenge$  facetada (encontrada em MCD e NCD),  $\circ$  *ballas-like* (encontrada preferencialmente em UNCD) e  $\blacksquare$  grafítica. É importante salientar que a energia de ativação indicada foi obtida dos experimentos realizados variando-se as temperaturas descritas no início dessa seção (Figuras 3.21 e 3.22). Não há indicação da taxa de crescimento para a amostra obtida a 0.125% de

metano (na Figura 3.21), pois o substrato de silício não foi totalmente coberto pelo filme depositado e, por isso, a taxa de crescimento por espessura foi desconsiderada.

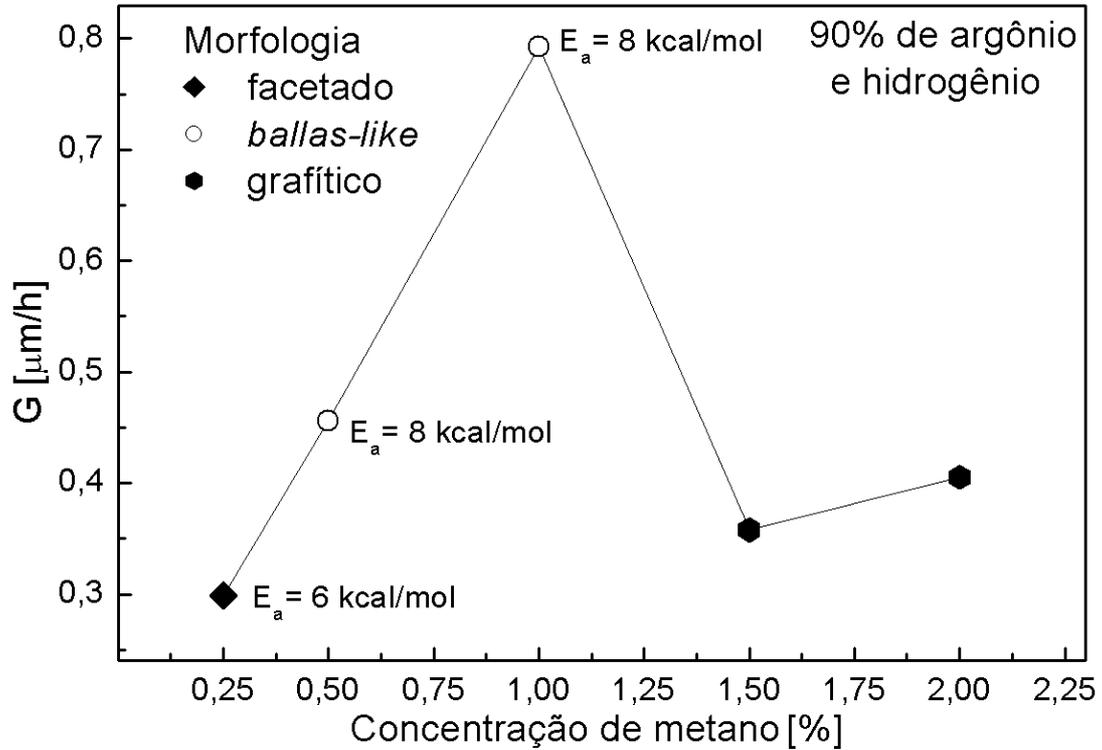


Figura 3.27 – Concentração de metano versus taxa de crescimento calculada pela espessura do filme, obtidas a temperatura do substrato de 750°C. Ambiente de crescimento composto de 90% de Ar, típico de deposição de UNCD.

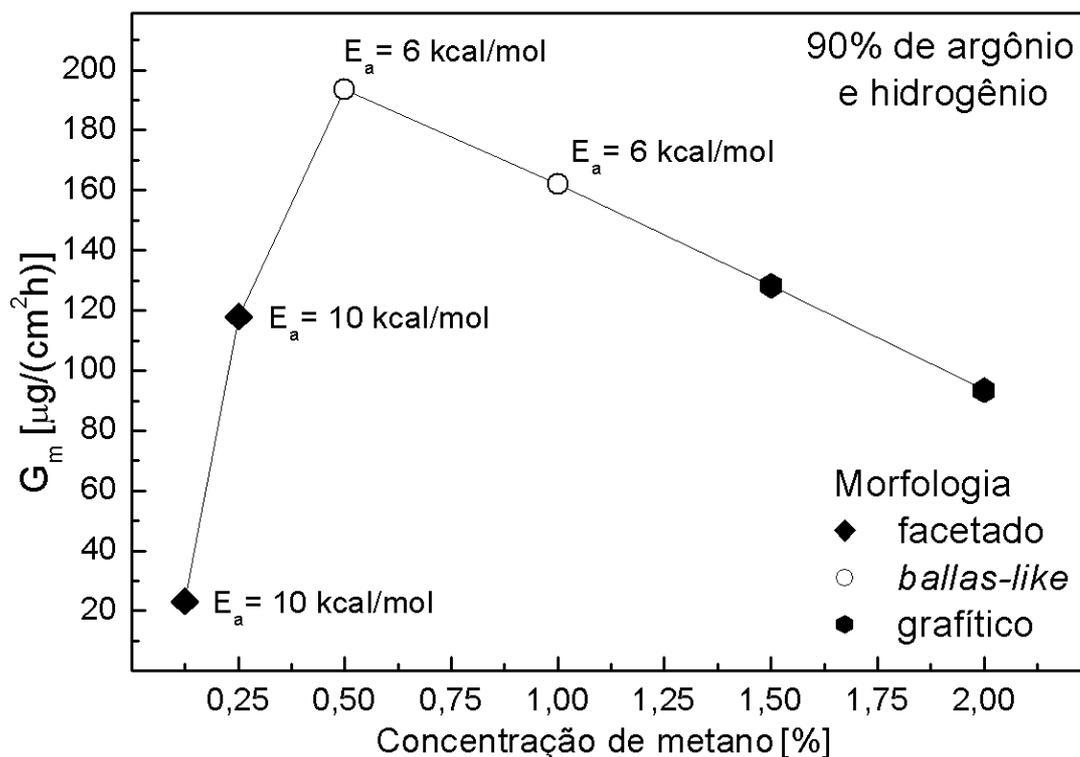


Figura 3.28 – Concentração de metano versus taxa de crescimento calculada pela diferença de massa das amostras, obtidas a temperatura do substrato de 750°C. Ambiente de crescimento composto de 90% de Ar, típico de deposição de UNCD.

Da Figura 3.27 é possível ver que enquanto as estruturas de diamante são obtidas (facetada e *ballas-like*) a taxa de crescimento tem uma inclinação aproximadamente linear e positiva com o aumento da concentração de metano. A energia de ativação calculada não apresenta drásticas mudanças (6 e 8 kcal/mol) e são menores que o valor de um regime típico de crescimento de diamante (10 kcal/mol). A transição da taxa de crescimento para uma inclinação negativa é abrupta quando a nanografite é a morfologia preferencial observada na amostra.

Da Figura 3.28 é possível ver que a taxa de crescimento tem uma inclinação positiva com o aumento da concentração de metano somente enquanto as estruturas facetadas são obtidas. Existe uma drástica mudança no valor da energia de ativação com o aumento da concentração de metano (de 10 para 6 kcal/mol) que acompanha a transição da morfologia do filme de diamante (facetado para *ballas-like*) bem como o

comportamento da curva de taxa de crescimento. Os valores de energia de ativação para baixas concentrações de metano (0.125 e 0.25%) estão de acordo com o valor típico de um regime de crescimento de diamante (10 kcal/mol). Os valores calculados para a energia de ativação a concentração e 0.5 e 1% de metano estão de acordo com o valor típico de crescimento do UNCD (6 kcal/mol). A região onde ocorre a transição da taxa de crescimento de uma inclinação positiva para negativa é suave e se apresenta quando a morfologia *ballas-like* aparece e continua decaindo até mesmo depois que o nanografite se torne a morfologia preferencial.

O interessante dos gráficos acima é com relação à região onde se apresenta o máximo das curvas de taxa de crescimento, ou seja, a transição entre uma inclinação positiva e uma inclinação negativa. Esta região será aqui chamada de transição de borda e apresenta-se na Figura 3.27 em 1% de metano e na Figura 3.28 em 0.5% de metano. Para as próximas discussões a serem realizadas, é importante salientar que: (i) em termos de seu valor, a energia de ativação só consegue acompanhar a transição de borda quando é obtida através da taxa de crescimento mássica, (ii) no caso da taxa de crescimento dada pela espessura, a transição de borda tem um comportamento abrupto, e acontece somente quando ocorre a mudança de uma morfologia típica de UNCD para outra típica de grafite, (iii) para o caso da taxa de crescimento dada pela massa, a transição de borda tem um comportamento suave e ocorre na mudança de uma morfologia típica de MCD para outra típica de UNCD e (iv) o mesmo comportamento da transição de borda relatado para a taxa de crescimento mássica também foi observado por Bühlmann *et al.* (1999) em um ambiente de crescimento sem argônio.

O resultado de Bühlmann *et al.* (1999) é transcrito na Figura 3.29. Seus experimentos foram realizados em ambiente de crescimento composto somente por uma mistura de hidrogênio e metano, típico de deposição de MCD, sob a temperatura do substrato de 950°C e usando um reator de MWCVD. Para obter estes resultados, eles variaram somente a concentração de metano na entrada do reator.

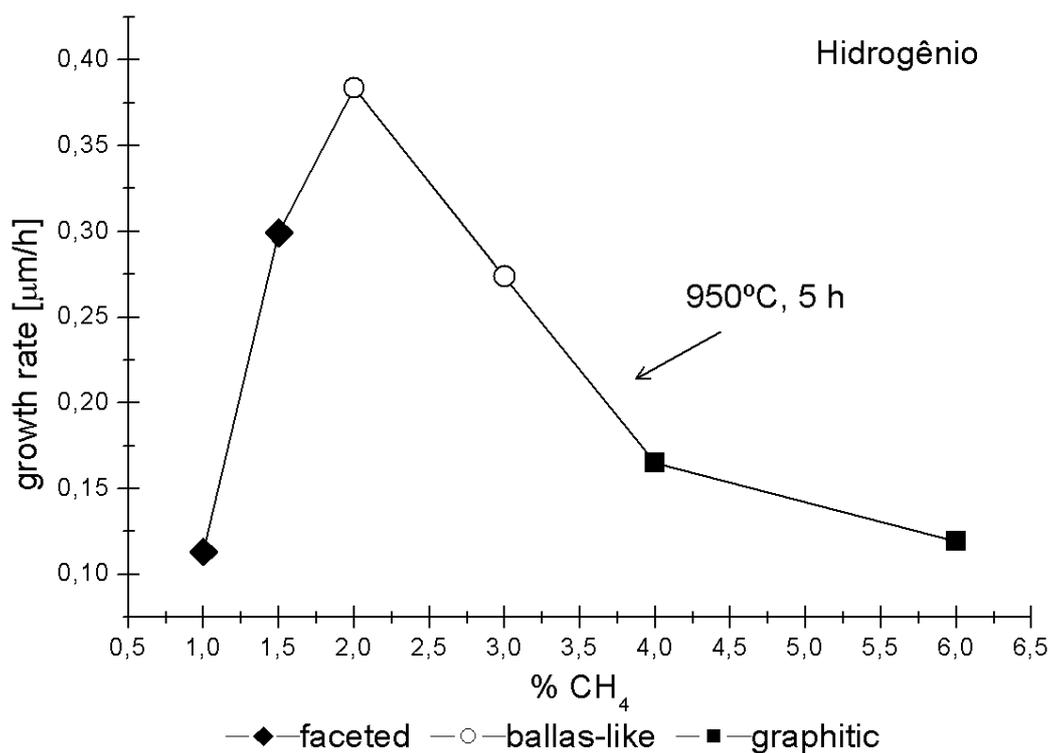


Figura 3.29 – Gráfico obtido por Bühlmann *et al.* (1999) em um ambiente de crescimento composto de hidrogênio e metano, típico de deposição de MCD. As morfologias apresentadas são:  $\blacklozenge$  facetada,  $\circ$  ballas-like e  $\blacksquare$  grafítica.

Fonte: Bühlmann *et al.* (1999).

Apesar do gráfico de Bühlmann *et al.* (1999) apresentar a taxa de crescimento em termos da espessura ( $\mu\text{m/h}$ ), em seu artigo é descrito que o cálculo da taxa de crescimento é feito através da diferença de massa das amostras, antes e depois da deposição, e a variação da espessura é obtida assumindo uma densidade constante para o diamante. Sendo assim, pode-se realizar uma comparação direta entre as Figuras 3.28 e 3.29, onde é possível observar que a única diferença entre elas é com respeito à posição da transição de borda: no caso de Bühlmann ocorre em aproximadamente 2% de metano, e no caso calculado nesta tese ocorre em 0,5% de metano. Esta diferença provavelmente ocorre devido às mudanças na composição gasosa: 90% de argônio no caso deste trabalho e sem argônio no caso de Bühlmann. Ou seja, a mistura gasosa por ele utilizada possui muito mais hidrogênio. Independente desta diferença, o

comportamento dos gráficos é exatamente o mesmo e isto é um forte indicativo de que os mecanismos de crescimentos de UNCD e MCD são os mesmos.

Da comparação direta entre as Figuras 3.28 e 3.29 também é possível concluir que, tanto para um ambiente com argônio como para um ambiente sem argônio, a alimentação de metano no reator de CVD exerce uma forte influência na variação da taxa de crescimento e na morfologia do filme depositado. Além disso, é demonstrado na Figura 3.28 que não só a inclinação da curva da taxa de crescimento e a morfologia do filme estão correlacionados, como demonstrado por Bühlmann, mas, também, outra importante variável, a energia de ativação da fase gasosa, tem uma forte correlação com ambas.

A correlação tripla entre energia de ativação, inclinação da curva da taxa de crescimento e morfologia do filme obtido, é inusitada e foi demonstrada pela primeira vez por este trabalho. A mesma se demonstrou ser de extrema importância, pois fornece subsídios para o entendimento do mecanismo de crescimento em que as amostras foram depositadas. Ou seja, através dos resultados obtidos neste trabalho é possível afirmar que a cinética química da fase gasosa está sendo fortemente influenciada pela adição de metano no meio, de maneira a intensificar a competição entre o crescimento das fases diamante ( $sp^3$ ) e não-diamante ( $sp^2$ ) em reatores de CVD.

É importantíssimo salientar que a observação desta correlação tripla só foi possível devido à alternativa de medir a taxa de crescimento através da variação de massa ao invés da variação de espessura. Os resultados obtidos a partir da variação da espessura, mostrados na Figura 3.27, são plenamente concordantes com a interpretação aceita na literatura.

Levando em consideração todas as observações realizadas acima, os resultados obtidos nesta seção indicam que tanto o ambiente de crescimento de UNCD quanto o de MCD são competitivos para o crescimento de fases  $sp^3$  e  $sp^2$ . No entanto, no caso do UNCD a competição parece ser maior, pois a transição de borda ocorre em valores menores de concentração de metano (0.5% em comparação com 2% no caso do MCD). Sendo assim, os resultados experimentais obtidos por este trabalho indicam que a inserção de

gás argônio, no ambiente de crescimento de diamante CVD, altera a cinética da fase gasosa da mesma maneira que a inserção de metano, de forma a intensificar a competição entre as fases de crescimento de diamante e não-diamante.

Enfim, o estudo da influência da concentração de metano no ambiente de crescimento de estruturas de diamante ultrananocristalino realizado propõe para a comunidade científica que a concentração de metano usada na alimentação do reator CVD: (i) influencia a taxa de crescimento bem como a morfologia do filme, assim como ocorre no ambiente de crescimento de MCD e NCD; (ii) influencia o valor da energia de ativação, ou seja, muda a cinética química do processo na superfície de crescimento e (iii) altera a cinética da fase gasosa da mesma maneira que a alimentação de argônio, de forma a aumentar a competição das fases de crescimento  $sp^2$  e  $sp^3$ .

É importante salientar que, atualmente na literatura, não existe nenhum estudo experimental que comprove todas estas conclusões elaboradas: o que existe são apenas especulações a respeito de que o argônio esteja influenciando a cinética da fase gasosa da mesma maneira que o metano. Sendo assim, os resultados aqui encontrados são de extrema importância para a comunidade científica, pois proveram importantes esclarecimentos a respeito da influência da temperatura do substrato e da concentração de metano e argônio no reator CVD.

Outra forma de se obter uma idéia de como está ocorrendo a cinética da fase gasosa, que pode complementar muito bem os resultados experimentais encontrados em todo este capítulo, é através da simulação computacional. A simulação das reações químicas presentes no ambiente de crescimento do diamante pode fornecer parâmetros significativos para compreensão dos diversos fenômenos que envolvem o processo CVD. Portanto, a fim de se compreender a influência das diferentes espécies químicas envolvidas na fase gasosa, no próximo capítulo será realizado um estudo numérico computacional do ambiente de crescimento de MCD e UNCD.

#### 4. SIMULAÇÃO DA FASE GASOSA

Através da utilização de métodos computacionais para a simulação dos fenômenos físicos e químicos envolvidos no processo CVD é possível avaliar numericamente os diversos parâmetros relevantes da deposição do diamante. Esses podem ser facilmente alterados até que o resultado da simulação atenda às exigências do usuário. Tudo isso de forma bem mais conveniente e a custos e tempos menores do que apenas utilizando experimentação em laboratório, porém, o uso de métodos numéricos de forma alguma implica que a experimentação seja posta de lado e, é muito comum que as duas técnicas se complementem.

A simulação da fase gasosa do ambiente de crescimento de diamante via reatores de CVD é fundamental, pois, através dela é possível reduzir o número de experimentos e explorar fenômenos que não poderiam ser estudados em laboratórios de forma prática. Este é um assunto de grande interesse para a comunidade científica, principalmente em se tratando do ambiente de crescimento de nanoestruturas de diamante (MAY *et al.*, 2007; HOFFMAN *et al.*, 2006; MAY; MANKELEVICH, 2008; MAY; MANKELEVICH, 2006). Atualmente, o estudo mais representativo desenvolvido nesta área é o de May *et al.* (2007), no qual se propõe que o crescimento do diamante com diferentes tamanhos de grãos (MCD, NCD e UNCD) podem ser explicados por um único modelo. Neste modelo, a simulação da concentração das diferentes espécies próximas à região de deposição do filme é utilizado para estimar a taxa de crescimento, bem como, o tamanho do grão de diamante durante o processo CVD (MAY; MANKELEVICH, 2008). Maiores detalhes a cerca deste trabalho são apresentados na seção 2.2.3. O trabalho de May *et al.* (2008) é muito importante, porque corrobora com os resultados experimentais obtidos pela comunidade científica, inclusive com os resultados aqui estudados, que indicam que tanto micro quanto nanoestruturas de diamante, são obtidas no mesmo mecanismo de crescimento, independente da mistura gasosa e do método de deposição. Entretanto, May *et al.* não considera a deposição de fases não-diamante em seu modelo, e como foi visto no Capítulo 3, isto é de extrema

importância para o entendimento da cinética química envolvida no crescimento de nanoestruturas de diamante. Portanto, com o intuito de se obter maiores esclarecimentos a respeito dos resultados experimentais obtidos no Capítulo 3 a simulação da fase gasosa também será aqui realizada, com o objetivo de inferir quais seriam as diferenças nas composições gasosas que poderiam provocar tão grandes variações no processo. Neste trabalho não é tratada a simulação dos processos de superfície representados por um mecanismo de crescimento.

#### **4.1 Solução numérica e condições de contorno**

Um processo de crescimento como do reator CVD pode ser modelado de várias formas, dependendo da finalidade, do ponto de vista científico ou da necessidade para o qual o processo está sendo modelado. Os artigos teóricos publicados pela comunidade científica na área de deposição de diamante (MAY *et al.*, 2007; HOFFMAN *et al.*, 2006; MAY; MANKELEVICH, 2008; MAY; MANKELEVICH, 2006) demandam, na maioria dos casos, apenas aspectos globais relacionados a um processo cinético como, por exemplo, o nível térmico atingido com uma determinada mistura gasosa ou determinadas reações químicas de interesse. Isso ocorre, porque em muitos casos a grande quantidade de informação gerada com o uso de um modelo cinético detalhado não é necessária para a análise em questão, por isso, um mecanismo cinético global já é suficiente. Esta tese não fugiu desta regra, pois, aqui também foi utilizado um mecanismo simples, onde partindo dos reagentes, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H e Ar são produzidos 21 espécies químicas, num total de 25 espécies que reagem por meio de 57 reações químicas elementares, apresentadas no apêndice B. Estas reações são bem conhecidas na literatura (KIM, 1998) e consideradas essenciais na formação de estruturas de diamante via CVD.

O programa usado para simular as reações é o CHEMKIN, versão 2.0 livre, desenvolvido pelo *Sandia National Laboratories* (KEE *et al.*, 1990). O CHEMKIN permite a utilização de mecanismos cinéticos em diferentes aplicações e é amplamente usado por muitas instituições, empresas e pela comunidade científica no

desenvolvimento de vários processos afins. No intuito de simplificar o modelo, a simulação aqui será realizada considerando um escoamento unidimensional, com malha dada entre o filamento e substrato, conforme exemplo esquemático apresentado na Figura 4.1. Então, neste trabalho, a temperatura da fase gasosa e as concentrações de espécies dependem somente da distancia entre o filamento e o substrato. Cada parâmetro de contorno, ou seja, condição experimental de pressão, temperatura e fluxo gasoso (composição e velocidade) é usada para determinar a simulação a ser feita.

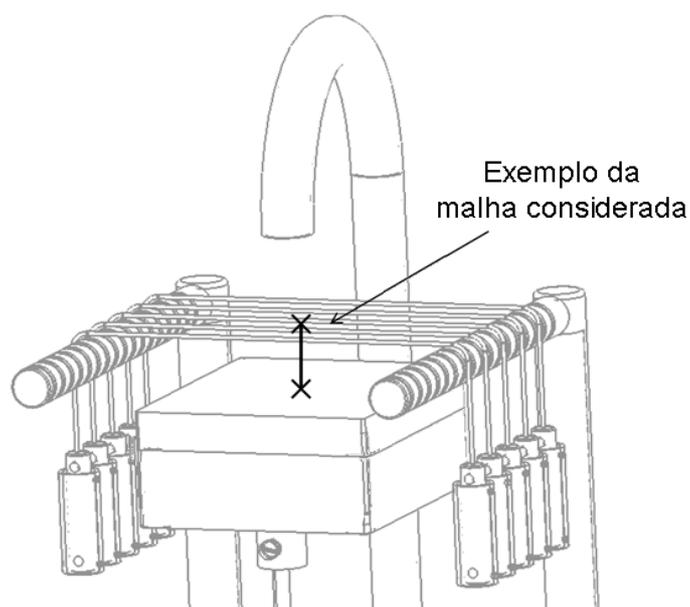


Figura 4.1 – Imagem esquemática da malha unidimensional considerada neste trabalho.

Identificados os parâmetros de contorno o próximo passo é a realização da simulação através do programa CHEMKIM. Na próxima seção serão apresentados os resultados obtidos através destas simulações.

## 4.2 Resultados obtidos

A visualização do resultado da simulação tem um papel fundamental, pois, através dela podem-se comparar os resultados obtidos com dados experimentais de modo que o mesmo reflita melhor o processo físico-químico do problema. Na Figura 4.2 apresenta-

se o resultado de simulação aqui obtido em comparação com os resultados experimentais obtidos por Dandy e Coltrin (1994). Nesta simulação foi considerado um ambiente composto de hidrogênio e metano (típico de MCD) cuja composição variou de 0.4 a 7.2%, sob a temperatura do gás de 1720 K, uma pressão de 20.25 Torr, um fluxo total de 100 sccm e uma pré-dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico de 0.22%, decorrente da ação do filamento quente sobre os reagentes (assim como proposto no trabalho de Dandy e Coltrin (1994)). Conforme pode ser visto, os resultados obtidos por simulação apresentaram uma boa aproximação com os obtidos experimentalmente. A tendência de aumento na concentração do  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$  com o aumento da concentração de metano, mantiveram-se ao longo do gráfico obtido, enquanto a concentração de H teve uma leve tendência de diminuição. Independente das aparentes diferenças apresentadas nos valores menores de concentração de metano, em se tratando de uma simulação, a proximidade entre os valores de frações molares obtidos aqui com dados coletados experimentalmente é bem significativa. O que indica que o modelo cinético aqui empregado, quando usado para simular o ambiente de crescimento de MCD, pode prover simulações significantes com respeito à fase gasosa. Vale salientar que na Figura 4.2 os dados de simulação desenvolvidos neste trabalho substituíram os dados de simulação de Dandy e Coltrin (1994), indicando que esta simulação está de acordo com simulações semelhantes e já reconhecidas na literatura.

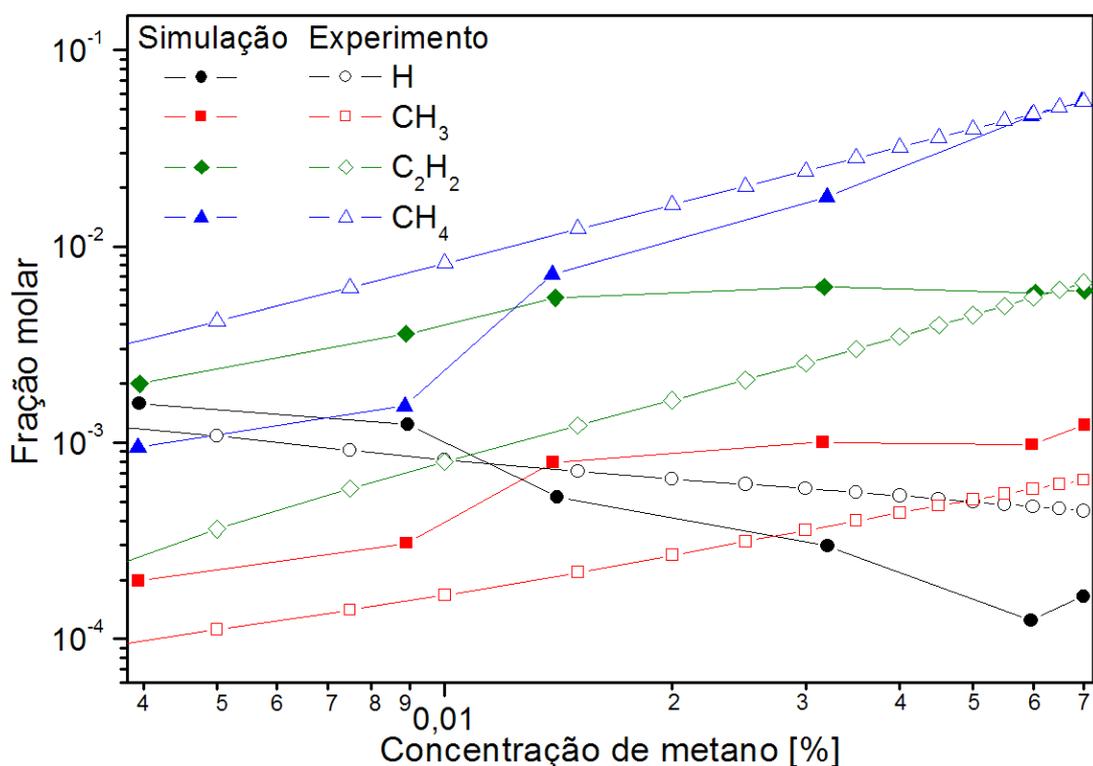


Figura 4.2 – Frações molares aqui simuladas em comparação com as frações molares medidas experimentalmente por Dandy e Coltrin (1994). Ambiente de crescimento de microestruturas de diamante.

Na próxima figura, a mesma comparação realizada acima será feita, só que levando em consideração o ambiente de crescimento de nanoestruturas de diamante. Como ainda não existe na literatura nenhum trabalho reportando medidas experimentais das frações molares das espécies CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e H nesta fase gasosa (composta de argônio), a comparação aqui será realizada com os resultados das simulações obtidas por May e Mankelevich (2006). Nesta simulação foi considerado um ambiente composto de argônio, hidrogênio e metano (típico de UNCD) cuja composição manteve a razão Ar/(Ar+H<sub>2</sub>) constante em 80% e variando a razão CH<sub>4</sub>/(CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>) conforme demonstrado, sob a temperatura do gás de 1280 K, uma pressão de 100 Torr e uma pré-dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico de 1.95%, decorrente da ação do filamento quente sobre os reagentes. Como pode ser visto, os resultados aqui simulados apresentaram uma boa aproximação com os obtidos por May *et al.* Independente das aparentes diferenças observadas, em se tratando de uma simulação, a

proximidade entre os valores de frações molares obtidos aqui com dados também simulados por May *et al.* é bem significativa. O que indica que o modelo cinético aqui empregado, quando usado para simular o ambiente de crescimento de UNCD, pode prover simulações bem próximas das realizadas por May *et al.*

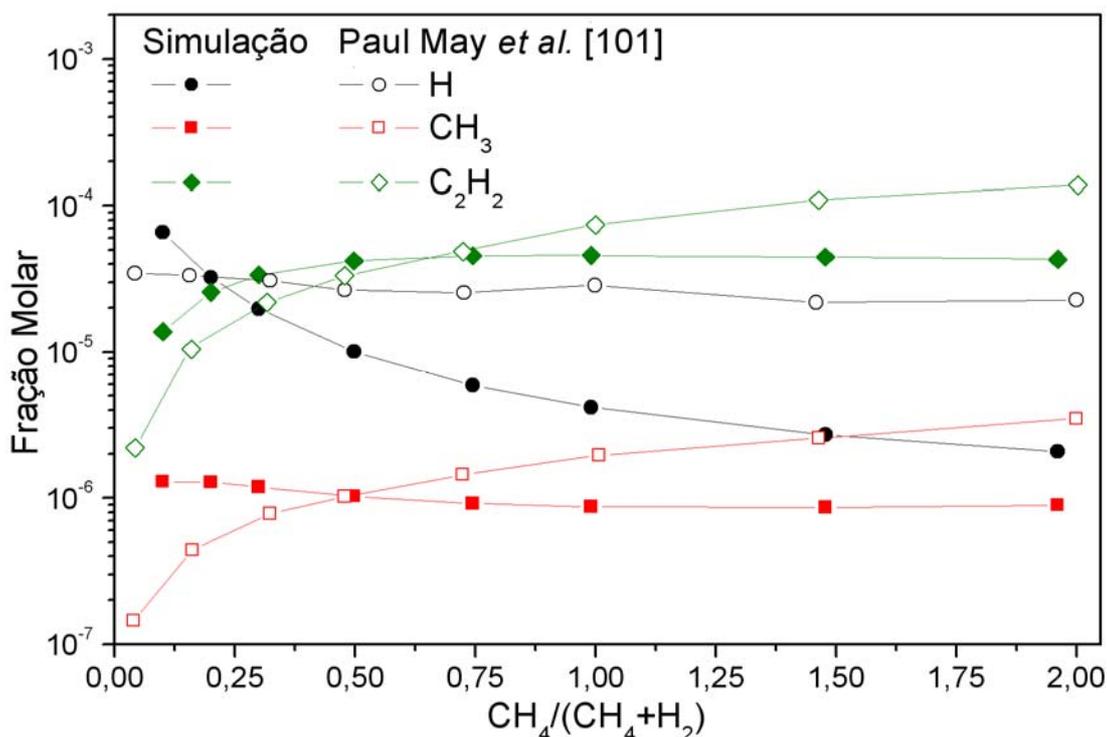


Figura 4.3 – Frações molares aqui simuladas em comparação com as frações molares obtidas por May e Mankelevich (2006). Ambiente de crescimento de nanoestruturas de diamante.

Portanto, como demonstrado acima, o modelo teórico empregado neste trabalho está coerente com o apresentado na literatura. Tendo como base esta afirmação, mais duas simulações serão aqui apresentadas, uma levando em consideração o ambiente de crescimento de MCD, referente às situações experimentais relatadas na seção 3.1.1, e outra o ambiente de crescimento de UNCD, referente às situações experimentais relatadas na seção 3.1.2. A composição gasosa do MCD é considerada de 2% de metano em hidrogênio, a distância filamento e substrato 5 mm, pressão de 30 Torr e fluxo total

de 100 sccm e do UNCD composta de 90% de argônio, 1% de metano em 9% de hidrogênio, com todos os outros parâmetros dados na mesma condição do MCD.

A Figura 4.4 é elaborada no intuito de se comparar diretamente as frações molares das espécies aqui simuladas em função da temperatura da fase gasosa nestes dois diferentes ambientes (UNCD e MCD). Esta comparação é muito importante, pois, como discutido na seção 2.1.1, a qualidade do filme de diamante a ser depositado via CVD depende diretamente da identificação da principal espécie que domina o processo de crescimento. Por exemplo: o ambiente composto principalmente de espécies  $\text{CH}_4$  e  $\text{CH}_3$  é muito mais efetivo para crescimento de compostos do tipo diamante que o ambiente contendo em sua maioria  $\text{C}_2\text{H}_2$ , a qualidade do filme de diamante é pobre quando crescida em um ambiente rico em espécies  $\text{C}_2\text{H}_2$ , a adsorção de espécies  $\text{C}_2\text{H}_y$  da fase gasosa no substrato, é provavelmente responsável para maioria dos compostos do tipo não diamante formado no filme, a concentração de  $\text{C}_2\text{H}_2$  na fase gasosa não possui nenhuma correlação com a cinética de crescimento do diamante via CVD e a concentração de  $\text{CH}_3$  esta fortemente relacionada com a cinética de crescimento do diamante. Conforme discutido nas referências (HARRIS; MARTIN, 1990, MARTIN; HILL, 1989, MARTIN; HILL, 1990; HARRIS; WEINER, 1992; MAY *et al.*, 2007; DANDY; COLTRIN, 1994; KAWATO; KONDO, 1987; HARRIS, 1989, GOODWIN, 1991; CORAT; GOODWIN, 1993).

Dos resultados obtidos a partir da Figura 4.4 é possível observar, para as condições típicas em um reator HFCVD (temperatura da fase gasosa em torno de 1850 K), que no caso do ambiente de crescimento de MCD, a fração molar de hidrogênio atômico (H) é maior que a concentração de hidrocarbonetos na fase gasosa e, que no caso do UNCD, a fração molar de H é menor que da espécie  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Portanto, desta observação é possível concluir que no caso da deposição de MCD a fração molar de hidrogênio atômico é suficiente, não só para reagir na fase gasosa, como também, para ir até a superfície do substrato e estabilizar a superfície de forma a atacar as ligações do tipo não diamante formadas, principalmente, pela alta concentração de  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Este comportamento confirma o crescimento preferencial da fase diamante observado experimentalmente na seção 3.1.1, com 10 kcal/mol de energia de ativação. Entretanto, para o caso do

ambiente de crescimento de UNCD a fração molar de hidrogênio atômico (H) é menor que a concentração de  $C_2H_2$  na faixa de temperatura da fase gasosa de aproximadamente 1700 a 2250 K. Então, nas condições de crescimento de UNCD via reatores de HFCVD, provavelmente a fração molar de H não seja suficiente para atacar as fases não diamante formadas pela supersaturação de  $C_2H_2$  na superfície do substrato. Provavelmente, este ambiente de crescimento específico seja responsável pela baixa energia de ativação (6 kcal/mol) encontrada nos experimentos da seção 3.2, onde foi experimentalmente observado que a competição entre as fases  $sp^2$  e  $sp^3$  é alta.

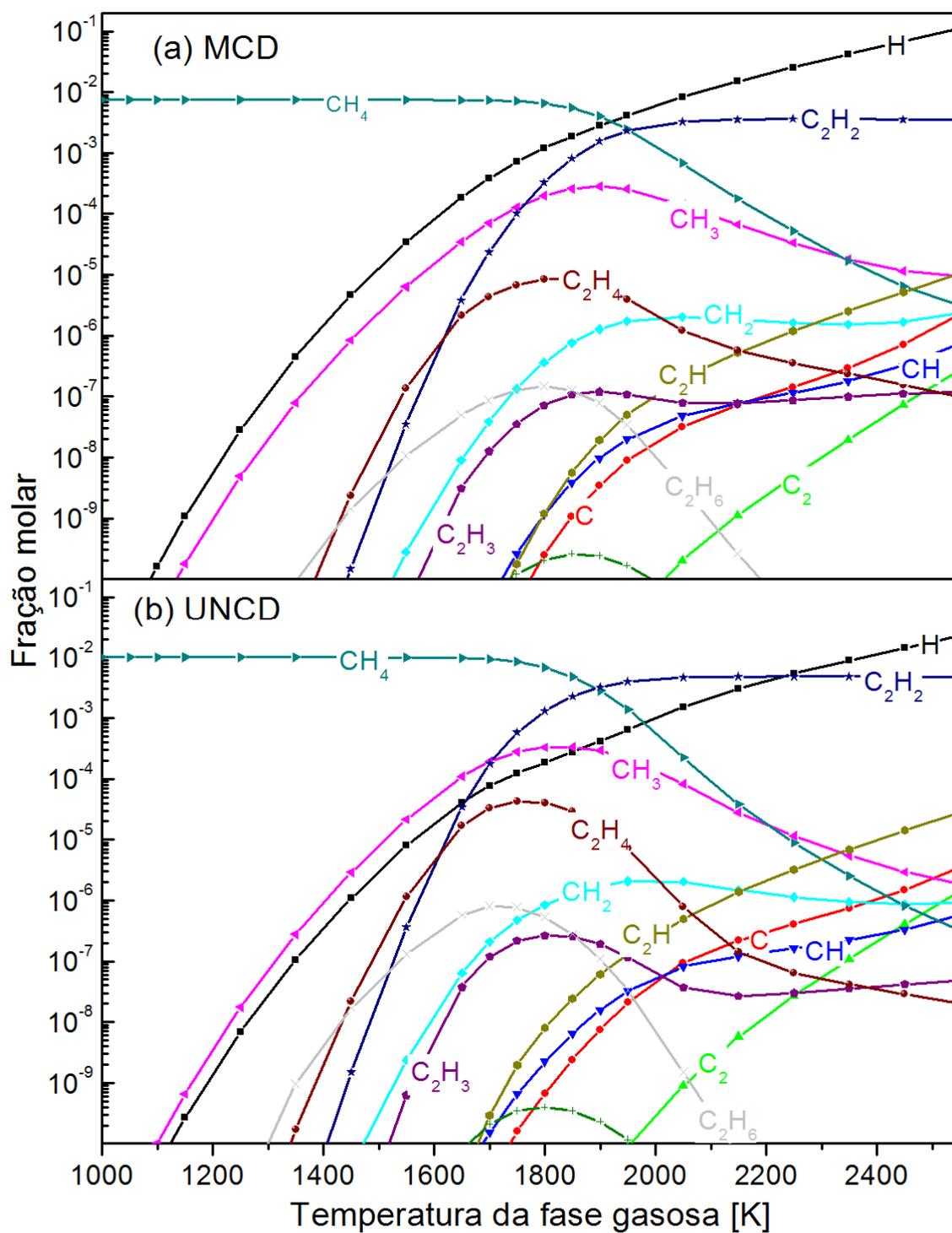


Figura 4.4 – Frações molares aqui simuladas para um ambiente de crescimento de (a) MCD (99% de hidrogênio e 1% de metano) e (b) UNCD (90% de argônio, 9% hidrogênio e 1% de metano).

Outro importante aspecto, que também pode ser observado na Figura 4.4.b, é com relação ao ponto de transição entre a fração molar de espécie  $C_2H_2$  e H, que acontece aproximadamente em 2250K de temperatura da fase gasosa. Como pode ser visto nesta figura, acima de 2250K a fração molar de H supera a concentração de  $C_2H_2$ . Este comportamento pode explicar as diferenças propostas pela literatura (MAY; MANKELEVICH, 2008) da cinética de crescimento de nanoestruturas de diamante via reatores de MWCVD e HFCVD. É bem conhecido que para o caso de um reator tipo HFCVD a temperatura na fase gasosa é esperada ser no range 1000 a 2200K (BARBOSA *et al.*, 2006), enquanto no caso de um reator de MWCVD a temperatura na fase gasosa é esperada ser maior que 2400K. Provavelmente esta condição especial do ambiente de crescimento, promovido pelo o reator de MWCVD, seja responsável pelas diferenças na cinética da fase gasosa observadas para o UNCD e pela alta concentração de espécies  $C_2$  e CH proposta por muitos trabalhos da literatura (GRUEN, 1999; RDFERN *et al.*, 1996; HOFFMAN *et al.*, 2006; MCCAULEY *et al.*, 1998; LIN *et al.*, 2000; MAY *et al.*, 2006; YANG *et al.*, 2001).

Enfim, o trabalho aqui realizado propõe para a comunidade científica que o delicado balanço entre as frações molares das espécies presentes na fase gasosa, principalmente  $C_2H_2$  e H, é quem determina a fase preferencial de crescimento, bem como a morfologia, do filme de diamante depositado via CVD. No próximo capítulo serão apresentados os resultados das simulações aqui efetuadas em comparação com os experimentos realizados na seção 3.2.

## 5. CORRELAÇÃO ENTRE SIMULAÇÃO E EXPERIMENTOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METANO NA FASE GASOSA

A comparação entre os resultados obtidos através da simulação e experimentalmente é indispensável no entendimento de como as diferentes espécies presentes na fase gasosa estão influenciando a cinética química do processo CVD de crescimento de diamante. Sendo assim, uma correlação entre a fração de espécies obtidas através da simulação da fase gasosa com os experimentos e análises realizadas na seção 3.2 será apresentada neste capítulo.

Na Figura 5.1 apresenta-se o gráfico das duas simulações aqui realizadas: fração molar em função da concentração de metano no gás de alimentação tanto para um ambiente de crescimento de MCD quanto para um ambiente de crescimento de UNCD. No caso do MCD, a composição gasosa é considerada variando a concentração de metano em hidrogênio, com a distância entre filamento e substrato constante (5 mm), a pressão de 30 Torr, o fluxo gasoso total de 100 sccm e temperatura da fase gasosa de 1850K. No caso do UNCD, a composição gasosa é variada pela concentração de metano no gás de alimentação (com 90% de argônio e o balanço de hidrogênio) sendo que os outros parâmetros são os mesmos dados para o caso do MCD, ou seja, a mesmas condições dos experimentos da seção 3.2.

Como pode ser visto na Figura 5.1, a fração molar de espécies  $\text{CH}_3$  e  $\text{C}_2\text{H}_2$  calculada para o ambiente de deposição de UNCD é maior do que de MCD. Este comportamento já foi reportado por outros autores (MAY *et al.*, 2006), sendo por eles indicado como o responsável pela alta taxa de re-nucleação do UNCD. Ou seja, como proposto por May *et al.* (MAY *et al.*, 2007; MAY; MANKELEVICH, 2008; MAY *et al.*, 2006), este resultado mostra que o UNCD é depositado em um ambiente onde a química da fase gasosa favorece a maior participação de outras espécies de hidrocarbonetos, além do radical metila. As frações molares de hidrocarbonetos de UNCD e MCD tendem para um mesmo valor com o aumento da concentração de metano, ao contrário do H que apresenta diferenças significativas, sendo maior no ambiente de crescimento de MCD que de UNCD. Como especulado no capítulo anterior, isto pode ter uma implicação

direta com a cinética da fase gasosa, de maneira a determinar a fase preferencial de crescimento, bem como a morfologia do filme de diamante depositado via CVD.

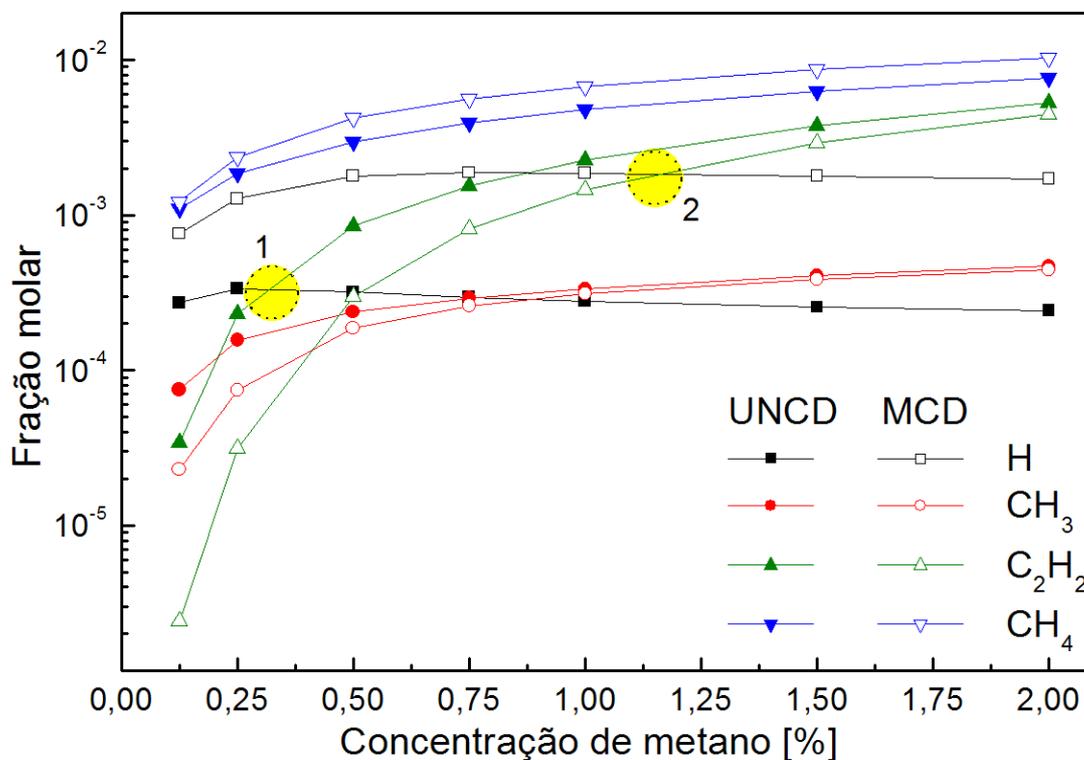


Figura 5.1 – Frações molares obtidas por simulação para: *símbolos abertos* - o ambiente de crescimento de MCD, sem argônio; *símbolos cheios* - para o ambiente de crescimento de UNCD, com 90% de argônio e balanço de hidrogênio.

Duas transições são marcadas na Figura 5.1: a primeira indicada pelo número 1 é referente ao UNCD e a segunda indicada pelo número 2 ao MCD. As transições são referentes à região onde a concentração de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ultrapassa a concentração de H, em aproximadamente 0,32% (transição 1) e 1,25% de metano (transição 2). Portanto, antes destas transições, tem-se uma condição de super-saturação de hidrogênio atômico onde se é esperado o crescimento preferencial de fases do tipo diamante. Após esta transição, a fração molar de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ultrapassa a de H: ou seja, tem-se uma condição onde o ambiente de crescimento pode favorecer a deposição de fases do tipo não diamante, conforme discutido no capítulo anterior.

Na Figura 5.2 são re-presentados os dois gráficos obtidos experimentalmente, da taxa de crescimento calculada a partir da diferença de massa das amostras antes e depois da deposição, em função da concentração de metano. O gráfico da esquerda (da cor preta) é composto dos experimentos realizados na seção 3.2, considerando o ambiente de crescimento de UNCD, e o gráfico da direita (da cor azul) composto dos experimentos realizados por Bühlmann *et al.* (1999), considerando o ambiente de crescimento de MCD. Este gráfico é composto basicamente pela união das Figuras 3.28 e 3.29 da seção 3.2.

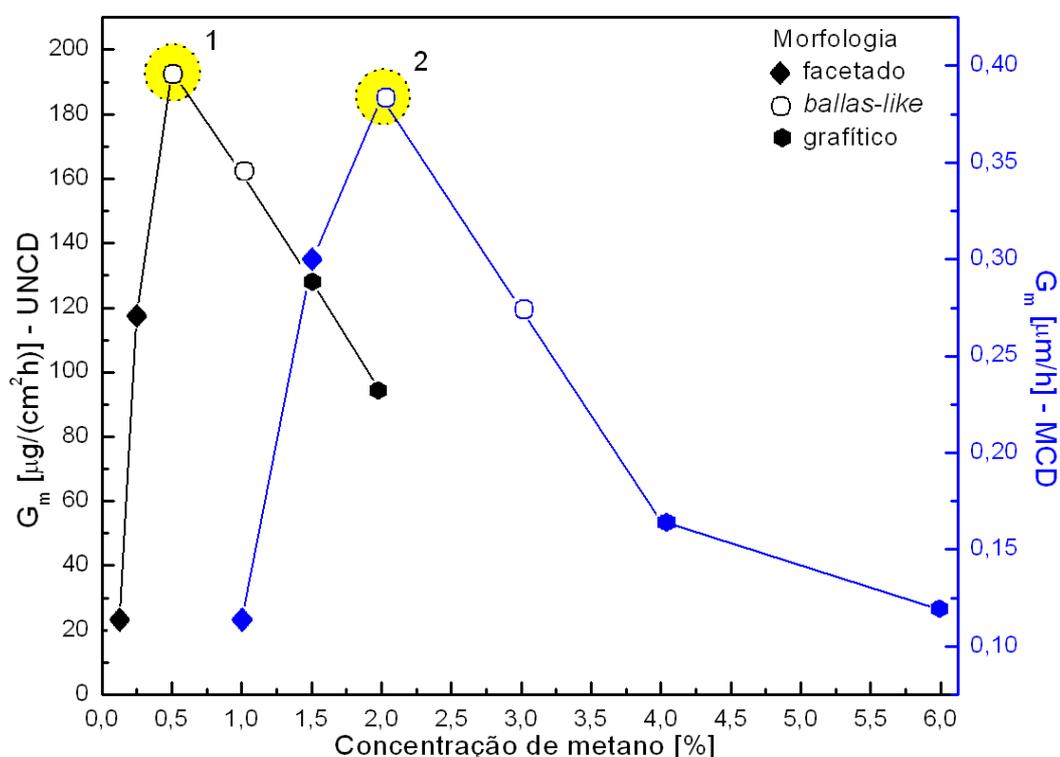


Figura 5.2 – Taxa de crescimento versus concentração de metano: *em azul* - do ambiente de crescimento de MCD (sem argônio) obtido por Bühlmann *et al.* (1999); *em preto* – do ambiente de crescimento de UNCD (90% de argônio e balanço de hidrogênio) obtido neste trabalho.

As duas transições de borda discutidas na seção 3.2 são marcadas na Figura 5.2, referentes à região onde se apresenta o máximo valor obtido para a taxa de crescimento e a condição onde a morfologia do filme passa de facetado para *ballas-like*

aproximadamente 0.5% na transição 1 e 2% de metano na transição 2. No caso do ambiente de crescimento de UNCD, a transição de borda também é referente à região de transição do valor da energia de ativação, que muda de 10 para 6 kcal/mol, como mostrado em detalhes na seção 3.2. Para o caso dos dados do MCD obtidos por Bühlmann, a energia de ativação não foi avaliada, mas aqui é especulado que seja a mesma da apresentada para o caso do UNCD.

Através da simples análise do efeito das concentrações de metano no ambiente de crescimento de diamante, feito em ambas as figuras apresentadas neste capítulo, é possível correlacionar as regiões 1 e 2 apresentadas. As transições observadas na Figura 5.1 estão relacionadas à supersaturação de  $C_2H_2$  no ambiente de crescimento, e as transições de borda observada na Figura 5.2 são concernentes às mudanças de morfologia, inclinação da taxa de crescimento e valor de energia de ativação. Como escrito no capítulo anterior, é bem conhecido na comunidade científica que a supersaturação de  $C_2H_2$  induz a formação de fases não-diamante. A partir dos resultados aqui obtidos, nesta tese é proposto que esta supersaturação de  $C_2H_2$  também está relacionada à transição de crescimento de uma morfologia de diamante facetado para *ballas-like*. A transição 1 da Figura 5.1 se correlaciona com a transição de borda 1 da Figura 5.2: com os valores menores de concentração de H simulados para o crescimento de UNCD, e a transição 2 se correlaciona com a transição de borda 2 da Figura 5.2: com os valores maiores de concentração de H simulados para o crescimento de MCD.

Portanto, as comparações feitas acima indicam para a comunidade científica que independente da fase gasosa, sem ou rica em argônio, existe similaridade no processo de crescimento do diamante, pois em ambos os casos (MCD e UNCD): cristais facetados de diamante são obtidos em um ambiente onde existe supersaturação de hidrogênio atômico (H), que favorece o crescimento de fase  $sp^3$  com o aumento da temperatura do substrato; cristais nano-estruturados de diamante são crescidos em um ambiente onde existe uma alta competição entre as fases de crescimento  $sp^2$  e  $sp^3$ , competição essa que pode ser favorecida pelo aumento de fração molar de acetileno ( $C_2H_2$ ) na fase gasosa.

É importante salientar que esta correlação, das regiões de transição 1 e 2 demonstradas nestas figuras, foi somente percebida através da medida da taxa de crescimento dada pela diferença de massa das amostras. A taxa de crescimento calculada através da espessura demonstra transição de borda somente em altas concentrações de metano, na mudança de uma morfologia de diamante para grafite, como pode ser visto na Figura 3.27. As várias coincidências de transições entre a inclinação na taxa de crescimento, mudança de morfologia (de facetado para *ballas-like*), energia de ativação e fração molar de H e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> é que chamou a devida atenção para as correlações entre os resultados experimentais e de simulação aqui apresentados.



## 6. CONCLUSÕES

Face aos resultados aqui obtidos, este trabalho de tese traz importantes conclusões inéditas sobre o processo de crescimento de diamante CVD. Os experimentos e simulações, aqui apresentados, auxiliam o entendimento das condições necessárias para se obter micro e nano estruturas de diamante. Dentre os aspectos relevantes desta tese destaca-se a discussão dos possíveis fenômenos físicos e químicos envolvidos no complexo ambiente de obtenção destes filmes, a identificação dos fatores que controlam o tamanho do grão do diamante a ser obtido via CVD, bem como o papel da adição dos gases argônio e metano neste meio.

Para o entendimento do papel do argônio, aqui foram realizados experimentos em um ambiente com e o gás. Neste estudo, primeiramente a influência da temperatura do substrato é analisada em um ambiente composto de metano e hidrogênio, ideal para o crescimento de microestruturas, posteriormente em um ambiente composto de hidrogênio, metano e argônio, ideal para o crescimento de nanoestruturas, e finalmente, em um ambiente rico em gás argônio, ideal para o crescimento de ultra-nanoestruturas de diamante. Nesta tese é proposto que a adição de argônio na mistura gasosa aumenta a competição entre as fases  $sp^2$  e  $sp^3$  na superfície de crescimento do filme. Esta alta competição é apontada como fator responsável pelo menor valor de energia de ativação encontrado na deposição de UNCD; não um novo mecanismo de crescimento de fase  $sp^3$ , conforme proposto pela literatura.

A influência que o gás metano exerce no ambiente de crescimento de diamante composto por altas concentrações de argônio também é estudada. As revisões e os experimentos realizados indicam que a alta concentração de metano tem um efeito na formação de micro e nano estruturas de diamante, bem como de grafite. Os experimentos avaliados mostram que o aumento da concentração de metano altera a cinética da fase gasosa, modificando a energia de ativação do ambiente de crescimento e, como acontece em uma mistura gasosa sem argônio, exerce uma forte influência entre

o comportamento da taxa de crescimento e a morfologia do filme obtido. A observação de uma tripla coincidência (entre as transições: da inclinação da curva da taxa de crescimento em função da concentração de metano; da morfologia do filme de facetado para *ballas-like* e da energia de ativação de 10 para 6 kal/mol) é suficientemente forte para se identificar uma transição de processo.

Além disso, simulações teóricas computacionais das principais espécies presentes na fase gasosa foram aqui realizadas, levando em conta um ambiente de crescimento com e sem argônio. Com base nos resultados alcançados por essas simulações, esta tese propõe que o delicado balanço entre as frações molares de CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> e H no reator de CVD é quem determina a fase preferencial de crescimento e morfologia do filme (facetado, *ballas-like* e grafítica), de forma a afetar o tamanho de grão de diamante a ser depositado. Finalizando, uma correlação entre as simulações e os resultados experimentais aqui obtidos e na literatura indicam que, independente da mistura gasosa (sem ou rica em argônio), existe grande similaridade no processo de crescimento de diamante CVD. Além disso, a alta concentração de acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) na fase gasosa pode ser responsável pela grande competição entre as fases de crescimento sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup> observadas experimentalmente: competição essa que resulta no crescimento de UNCD e também estimula o processo de grafitação, observado com o aumento da concentração de metano.

Ao se considerar o mecanismo do crescimento de nanoestruturas de diamante, as observações realizadas são muito importantes, pois todos os modelos até então apresentados na literatura são baseados no princípio de que os cristais de nanodiamante são resultado de um mecanismo com alta taxa de re-nucleação. As medidas de energia de ativação neste trabalho apresentadas indicam que isto é suficiente para descrever o crescimento de NCD, mas que para o caso do UNCD isto não é o suficiente. Provavelmente um modelo considerando a competição entre as fases sp<sup>3</sup> e sp<sup>2</sup> poderia fornecer melhores resultados para o crescimento de UNCD.

Outra importante percepção deste trabalho é a observação de que a taxa de crescimento calculada através da massa é mais confiável do que pela espessura do filme depositado

sobre o substrato. A taxa de crescimento calculada a partir da massa é muito mais sensível, pois através dela é possível se observar a variação das fases de crescimento, o que é muito importante em um regime onde existem regiões de transição. É, claramente, demonstrado nesta tese que o senso comum de que existe uma deposição uniforme de diamante com uma massa específica constante não é o correto. A medida usando a taxa de crescimento calculada a partir da massa demonstra, naturalmente, os principais aspectos envolvidos no crescimento do diamante CVD: como a competição de crescimento entre as fases  $sp^2$  e  $sp^3$ . Isso esclarece a maioria das diferenças observadas na literatura que correlacionam a taxa de crescimento com dependência na temperatura do substrato ou concentrações de metano e argônio na fase gasosa. Nesta tese é demonstrado que essas diferenças não são devido a variações no processo ou mecanismo de crescimento do diamante, mas, simplesmente, a uma variação da massa específica do filme, devido à alta competição entre o crescimento das fases  $sp^2$  e  $sp^3$ .

A partir das simulações, especula-se que a alta competição entre o crescimento das fases  $sp^2$  e  $sp^3$  é promovida pelo aumento da concentração de acetileno ( $C_2H_2$ ) na mistura gasosa, em detrimento da concentração de hidrogênio atômico (H). É obvio que mais experimentos e dados são necessários para se entender todos os aspectos correlacionados com o crescimento do diamante CVD. Principalmente porque o título desta tese é atualmente assunto de intensas discussões na comunidade científica e os resultados daqui derivados têm profundas conseqüências no entendimento do processo de deposição de nanoestruturas de diamante, bem como, na aplicabilidade destes filmes como material.

Frente aos resultados promissores aqui apresentados e ao conhecimento adquirido ao longo desse projeto, poder-se-ia sugerir como continuidade deste trabalho:

- ▶ Um estudo do comportamento da energia de ativação das nanoestruturas de diamante em reatores de microondas, onde as temperaturas da fase gasosa são maiores;
- ▶ Um estudo da dependência da temperatura e concentração de metano para o ambiente de crescimento de MCD, para constatar se a dupla coincidência

observada por Bühlmann *et al.* (1999), entre a inclinação da taxa de crescimento em função da concentração de metano e a morfologia do filme, se estende à tripla coincidência observada por nós, também com a energia de ativação;

► O desenvolvimento de um trabalho teórico no qual poderia ser simulada a superfície de crescimento destes filmes (modelo de crescimento), em acoplamento com a fase gasosa, baseado nos princípios especulados a partir deste trabalho: o mecanismo de crescimento da fase  $sp^3$  é único e baseado na incorporação do radical metila e radicais  $CH_x$ ; a obtenção de estruturas NCD é fruto deste mesmo mecanismo em um ambiente que favoreça uma alta taxa de renucleação e; a obtenção de UNCD provém de uma alta competição com o crescimento da fase  $sp^2$ ;

► Tendo em vista a estrutura existente no grupo DIMARE, seria proposto um estudo experimental com o acoplamento de espectrometria de massa e/ou técnicas ópticas de diagnóstico a laser para análise *in situ* da fase gasosa, para comparação com os dados de simulação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, E. C.; AZEVEDO, A. F.; BALDAN, M. R.; BRAGA, N. A.; ROSOLEN, J. M.; FERREIRA, N. G. Nanocrystalline diamond/carbon felt as a novel composite for electrochemical storage energy in capacitor. **Chemical Physics Letters**, v. 438, n. 1-3, p. 47-52, 2007.

AMORIM, A.; NASCENTE, P. P.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J.; ALVES, A R.; MORO, J. R. Two-step growth of HFCVD diamond films over large areas. **Vacuum**, v. 83, n.7, p. 1054-1056, 2009.

ANGUS, J. C.; WANG, Y.; SUNKARA, M. Metastable growth of diamond and diamond-like phases. **Annual Review of Materials Science**, v. 21, p. 221-248, 1991.

ANTUNES, E. F.; LOBO, A O.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; MARTIN, A. A; VERISSIMO, C. Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation. **Carbon**, v. 44, p. 2202-2211, 2006.

ATKINS, P. **Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A, 2004.

AUCIELLO, O. Recent progress in understanding ion bombardment-induced synergism in the erosion of carbon due to multispecies impact. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 13, n. 1-3, p. 561-566, 1986.

AZAROFF, L. V. **Elements of X-ray Crystallography**. New York: McGraw-Hill, 1968.

AZEVEDO, A. F.; RAMOS, S. C.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Graphitization effects of CF<sub>4</sub> addition on NCD growth by first and second Raman spectra and by X-ray

diffraction measurements. **Diamond and Related Materials**, v. 17, p. 1137-1142, 2008.

BAJAJ, P.; AKIN, D.; GUPTA, A; SHERMAN, D.; SHI, B.; AUCIELLO, O.; BASHIR, R. Ultrananocrystalline diamond film as an optimal cell interface for biomedical applications. **Biomedical Microdevices**, v. 9, p. 787-794, 2007.

BARANAUSKAS, V.; PETERLEVITZ, A. C.; CERAGIOLI, H. J.; DURRANT, S. Micro-crystalline diamond and nano-carbon structures produced using a high argon concentration in hot-filament chemical vapor deposition. **Journal of Vacuum Science Technology A**, v. 19, n. 4, p. 1057-1062, 2001.

BARBOSA, D. C.; ALMEIDA, F. A; SILVA, R F.; FERREIRA, N. G.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Influence of substrate temperature on formation of ultrananocrystalline diamond films deposited by HFCVD argon-rich gas mixture. **Diamond Related Materials**, v. 18, p. 1283-1288, 2009.

BARBOSA, D. C.; BARRETO, P. R P.; RIBAS, V. W.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Nanostructured Diamond Growth. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, (aceito para publicação em 30/06/2009).

BARBOSA, D. C.; BARRETO, P. R.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Growth and characterization of diamond micro and nano crystals obtained using different methane concentration in argon-rich gas mixture. **Diamond and Related Materials**, (em avaliação).

BARBOSA, D. C.; MELO, L. L.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. The activation energy for nanocrystalline diamond films deposited from an Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> hot-filament reactor. **Journal of Nanoscience Nanotechnology**, v. 9, p. 3944-3948, 2009.

BARBOSA, D. C.; VILLA-NOVA, H. F.; BALDAN, M. R. Numerical simulation of HFCVD process used for diamond growth. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 2A, p. 313-316, 2006.

BARNARD, A. S.; BATH, P.; RUSSO, S. P.; SNOOK, I. K. A Monte Carlo study of surface reconstruction in (100) and (111) diamond surfaces and nanodiamonds.

**Molecular Simulation**, v. 30, n. 1, p. 1-8, 2004.

BARROS, R. C. M.; CORAT, E. J.; FERREIRA, N. G.; SOUZA, T. M.; TRAVAIROLDI, V. J.; LEITE, N. F.; IHA, K. Dispersion liquid properties for efficient seeding in CVD diamond nucleation enhancement. **Diamond Related Materials**, v. 5, p. 1323-1332, 1996.

BEHRENDT, F.; DEUSTCHAMN, O.; RUF, B.; WARNATZ, J. Numerical study of apparent activation energies of diamond growth rates in hot filament chemical vapor deposition systems. **Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films**, v. 14, n. 3, p. 1604-1608, 1996.

BHATTACHARYYA, S.; AUCIELLO, O.; BIRRELL, J.; CARLISLE, J. A.; CURTISS, L. A.; GOYETTE, A. N.; GRUEN, D. M.; KRAUSS, A. R.; SCHLUETER, I.; SUMANT, A.; ZAPOL, P. Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 10, p. 1441-1443, 2001.

BRAGA, N. A. **Filmes de diamante-CVD sobre substrato de titânio puro poroso: uma proposta para aplicação como eletrodo**. 2008. 198 p. (INPE-15255-TDI/1340). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 2008. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2008/03.27.10.41?languagebutton=pt-BR>>. Acesso em: 11 set. 2009.

BRUNDLE, R. C. **Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films**. Boston: Butterworth-Heinemann, 1992.

BÜHLMANN, S.; BLANK, E.; HAUBNER, R.; LUX, B. Characterization of ballas diamond depositions. **Diamond and Related Materials**, v. 8, p. 194-201, 1999.

BUNDY, F. P.; BASSETT, W. A.; WEATHERS, M. S.; HEMLEY, R. J.; MAO, H. K.; GONCHAROV, A. F. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. **Carbon**, v. 34, n. 2, p. 141-153, 1996.

CELI, F. G.; BUTLER, J. E. Diamond chemical vapor deposition. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 42, p. 643-684, 1991.

CHEVALLIER, J.; THEYS, B.; LUSSON, A.; GRATTEPAIN, C.; DENEUVILLE, A.; GHEERAERT, E. Hydrogen-boron interactions in p-type diamond. **Physical Review B**, v. 58, n. 12, p. 7966-7969, 1998.

CHU, C. J.; HAUGE, R. H.; MARGRAVE, J. L.; D'EVILYN, M. P. Growth-kinetics of (100), (110), and (111) homoepitaxial diamond films. **Applied Physics Letters**, v. 61, n. 12, p. 1393-1395, 1992.

CORAT, E. J.; BARROS, R. C. M.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; FERREIRA, N. G.; LEITE, N. F.; IHA, K. Is there a common limiting step in the activation energy of CVD diamond growth? **Brazilian Journal of Physics**, v. 27/A, n. 4, p. 138-141, 1997.

CORAT, E. J.; GOODWIN, D. G. Temperature dependence of species concentrations near the substrate during diamond chemical vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n.3, p. 2021-2029, 1993.

CORAT, E. J.; BARROS, R. C.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; FERREIRA, N. G.; LEITE, N. F.; IHA, K. The activation energy for diamond growth from  $\text{CCl}_4/\text{H}_2$  mixtures in a hot-filament reactor. **Diamond and Related Materials**, v. 6, p. 1172-1181, 1997.

DANDY, D. S.; COLTRIN, M. E. Effects of temperature and filament poisoning on diamond growth in hot-filament reactors. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 5, p. 3102-3113, 1994.

DAS, D.; SINGH, R. N. A review of nucleation, growth and low temperature synthesis of diamond thin films. **International Materials Reviews**, v. 52, n. 1, p. 29-64, 2007.

- DAVIS, R. F.; **Diamond films and coatings**. New Jersey: Noyes Publications, U.S.A, 1993.
- FERRARI, A C.; ROBERTSON, J. Origin of the 1150 cm<sup>-1</sup> Raman mode in nanocrystalline diamond. **Physical Review B**, V. 63, p. 121405(R), 2001.
- FERRARI, A C.; ROBERTSON, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon. **Physical Review B**, v. 64, n. 7, p. 075414, 2001.
- FRENKLACH, M.; SPEAR, K. E. Growth-mechanism of vapor-deposited diamond. **Journal of Materials Research**, v. 3, n. 1, p. 133-140, 1988.
- GOGOTSI, Y. G. Formation of sp(3)-bonded carbon upon hydrothermal treatment of SiC. **Diamond and Related Materials**, V. 5, n. 5, p. 151-162, 1996.
- GOGOTSI, Y. G.; WELZ, S.; ERSOY, D. A. Conversion of silicon carbide to crystalline diamond-structured carbon at ambient pressure. **Nature**, v. 411, p. 283-287, 2001.
- GOODWIN, D. G.; GAVILLET, G. G. Numerical modeling of the filament-assisted diamond growth environment. **Journal of Applied Physics**, v. 68, n. 12, p.6393-6400, 1990.
- GOODWIN, D. G. Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n. 11, p. 6888-6894, 1993.
- GOODWIN, D. G. Simulations of high-rate diamond synthesis: Methyl as growth species. **Applied Physics Letters**, v. 59, n.3, p. 277-279, 1991.
- GRIFFIN, J.; RAY, P. C. Role of inert gas in the low-temperature nano-diamond chemical vapour deposition process. **Nanotechnology**, v. 17, p. 1225-1229,2006.
- GRUEN, D. M. Nanocrystalline diamond films. **Annual Review Materials Science**, v. 29, p. 211-259, 1999.

- GRUEN, D. M.; ZUIKER, C. D.; KRAUSS, A R; PAN, X. Z. Carbon dimer, C<sub>2</sub> as a growth species for diamond films from methane/hydrogen/argon microwave plasmas. **Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films**, v. 13, n. 3, p. 1628-1632, 1995.
- HARRIS, S. J.; BELTON, D. N. Diamond growth on a (100)-type step. **Thin Solid Films**, v. 212, n. 1-2, p. 193-200, 1992.
- HARRIS, S. J. Gas-phase kinetics during diamond growth - CF<sub>4</sub> as growth species. **Journal of Applied Physics**, v. 65, n. 8, p. 3044-3048, 1989.
- HARRIS, S. J. GOODWIN, D. G.; Growth on the reconstructed diamond (100) surface. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 1, p. 23-28, 1993.
- HARRIS, S. J. MARTIN, L. R.; Methyl versus acetylene as diamond growth species. **Journal of Materials Research**, v. 5, n. 11, p. 2313-2319, 1990.
- HARRIS, S. J. Mechanism for diamond growth from methyl radical. **Applied Physics Letters**, v. 56, n.23, p. 2298-2300, 1990.
- HARRIS, S. J.; WEINER, A M. Diamond growth-rates vs acetylene concentrations. **Thin Solid Films**, v. 212, n. 1-2, p. 201-205, 1992.
- HAUBNER, R.; LUX, B. Deposition of ballas diamond and nano-crystalline diamond. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 20, n. 2, p. 93-100, 2002.
- HIMPSEL, F. J.; KNAPP, J. A.; VANVECHTEN, J. A.; EASTMAN, D. E. Quantum photoyield of diamond (111) - A stable negative-affinity emitter. **Physical Review B**, v. 20, n. 2, p. 624-627, 1979.
- HOFFMAN, A; GOUZMAN, L; MICHAELSON, S. Formation mechanism of nano-diamond films from energetic species: From experiment to theory. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 14-26, 2006.

HUANG, S. M.; SUN, Z.; LU, Y. F.; HONG, M. H. Ultraviolet and visible Raman spectroscopy characterization of chemical vapor deposition diamond films. **Surface & Coatings Technology**, V. 151, p. 263-267, 2002.

JONES, A. N.; AHMED, W.; HASSAN, L U.; REGO, C. A.; SEIN, H.; AMAR, M.; JACKSON, M. J. The impact of inert gases on the structure, properties and growth of nanocrystalline diamond. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 45, p. S2969-S2975, 2003.

KAWATO, T.; KONDO, K. Effects of oxygen on CVD diamond synthesis. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 26, n. 9, p. 1429-1432, 1987.

KEE, R. J.; RUPLEY, F. M.; MILLER, J. A. **Chemkin-II: A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas- phase chemical kinetics**. USA. Local: Sandia National Laboratories, 1990, Technical Report SAND89-8009.

KIM, J. S. **Combustion synthesis of diamond**. PhD thesis, Stanford University, Mechanical Engineering Department, 1998.

KNIGHT, D. S.; WHITE, B. W. Characterization of diamond films by raman-spectroscopy. **Journal of Materials Research**, V. 4, n. 2, p. 385-393, 1989.

KNOW, S. J.; PARK, J. G. Theoretical analysis of the graphitization of nanodiamonds. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, p. 386215, 2007.

KONDOH, E.; OHTA, T.; MITOMO, T.; OHTSUKA, K. Determination of activation energies for diamond growth by an advanced hot filament chemical vapor deposition method. **Applied Physics Letters**, v. 59, n. 4, p. 488-490, 1991.

KRAFT, T.; NICKEL, K. G. Carbon formed by hydrothermal treatment of alpha-SiC crystals. **Journal of Materials Chemistry**, V. 10, n. 3, p. 671-680, 2000.

KRAUSS, A. R.; AUCIELLO, O.; GRUEN, D. M.; JAYATISSA, A.; SUMANT, A.; TUCEK, J.; MANICINI, D. C.; MOLOOVAN, N.; ERDEMIR, A.; ERSOY, D.; GARDOS, M. N.; BUSMANN, H. G.; MEYER, E. M.; DING, M. Q.

Ultrananocrystalline diamond thin films for MEMS and moving mechanical assembly devices. **Diamond and Related Materials**, v. 10, p. 1952-1961, 2001.

KULISCH, W.; POPOV, C.; BOYCHEVA, S.; JELINEK, M.; GIBSON, P. N.; VORLICEK, V. Influence of the substrate temperature on the properties of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 4731-4736, 2006.

KWEON, D. W.; LEE, J. Y.; KIM, D. The growth-kinetics of diamond films deposited by hot-filament chemical vapor-deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 69, n. 12, p. 8329-8335, 1991.

LEE, J.; HONG, B. Y.; MESSIER, R; COLLINS, R W. Real time spectroellipsometry for optimization of diamond film growth by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition from CO/H<sub>2</sub> mixtures. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 11, p. 6489-6495, 1996.

LEE, S.-TONG; LIN, Z.; JIANG, X. CVD diamond films: nucleation and growth. **Materials Science and Engineering**, v. 25, p. 123-154, 1999.

LIN, T.; YU, G. Y.; WEE, A T. S.; SHEN, Z. X. Compositional mapping of the argon-methane-hydrogen system for polycrystalline to nanocrystalline diamond film growth in a hot-filament chemical vapor deposition system. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 17, p. 2692-2694, 2000.

LIU, C.; XIAO, X.; WANG, J.; SHI, B.; ADIGA, V. P.; CARPICK, R. W.; CARLISLE, J. A.; AUCIELLO, O. Dielectric properties of hydrogen- incorporated chemical vapor deposited diamond thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 102, p. 074115, 2007.

LIU, H.; DANDY, D. S. **Diamond Chemical Vapor Deposition**, New Jersey: Noyes Publications, U.S.A, 1995.

LOU, Z. S. Growth of large diamond crystals by reduction of magnesium carbonate with metallic sodium. **Angewandte Chemie-International Edition**, v.42, n.37, p.4501-4503, 2003.

VENÂNCIO, A. D.; **Estudos da nucleação e crescimento de filmes finos de diamante-CVD dopados com boro sobre carbono vítreo para eletrodos de alto desempenho**. 171. Tese (Doutorado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos-SP, 2006.

LOU, Z. S. Diamond formation by reduction of carbon dioxide at low temperatures. **Journal of the American Chemical Society**, V. 125, n. 31, p. 9302-9303, 2003.

LU, X.; YANG, Q.; XIAO, C.; HIROSE, A. Effects of hydrogen flow rate on the growth and field electron emission characteristics of diamond thin films synthesized through graphite etching. **Diamond and Related Materials**, v. 16, p.1623-1627, 2007.

MA, K. L.; ZANG, W. J.; ZOU, Y. S.; CHONG, Y. M.; LEUNG, K. M.; BELLO, I.; LEE, S. T. Electrical properties of nitrogen incorporated nanocrystalline diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 15, p. 626-630, 2006.

MANKELEVICH, Y. A.; SUETIN, N. V.; SMITH, J. A.; ASHFOLD, M. N. R. Investigations of the gas phase chemistry in a hot filament CVD reactor operating with  $\text{CH}_2/\text{N}_2/\text{H}_2$  and  $\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2$  gas mixtures. **Diamond and Related Materials**, v. 11) n. 3-6, p.567-572, 2002.

MANNHEIMER, W. **Microscopia dos Materiais**. Rio de Janeiro: LTC - E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2002.

MARTIN, L. R.; HILL, M. W. A flow-tube study of diamond film growth-methane versus acetylene. **Journal of Materials Science Letters**, v. 9, n. 6, p. 621-623, 1990.

MARTIN, L. R.; HILL, M. W. Diamond film synthesis in a chemically simplified system. **Applied Physics Letters**, v. 55, n. 21, p. 2248-2249, 1989.

- MATSUMOTO, S.; SATO, Y.; KAMO, M.; SETAKA, N. Vapor-deposition of diamond particles from methane. **Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters**, v. 21, n. 4, p. L183-L185, 1982.
- MAY, P. W.; ASHFOLD, M. N. R.; MANKELEVICH, Y. A. Microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: Experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation, and crystal size. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 053115-1, 2007.
- MAY, P. W. Diamond thin films: a 21st-century material. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, v. 358, p. 473-495, 2000.
- MAY, P. W.; HARVEY, J. N.; SMITH, J. A.; MANKELEVICH, Y. A. Reevaluation of the mechanisms for ultrananocrystalline diamond deposition from Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures. **Journal of Applied Physics**, V. 99, p. 104907, 2006.
- MAY, P. W.; MANKELEVICH, Y. A. Experiment and modeling of the deposition of ultrananocrystalline diamond films using hot filament chemical vapor deposition and Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures: A generalized mechanisms for ultrananocrystalline diamond growth. **Journal of Applied Physics**, v. 100, p. 024301, 2006.
- MAY, P. W.; MANKELEVICH, Y. A. From ultrananocrystalline diamond to single crystal diamond growth in hot filament and microwave plasma-enhanced CVD reactors: a unified model for growth rates and grain sizes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 32, p. 12432-12441, 2008.
- MAY, P. W.; SMITH, J. A.; MANKELEVICH, Y. A. Deposition of NCD films using hot filament CVD and Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures. **Diamond and Related Materials**, v. 15, p. 345-352, 2006.
- MCCAULEY, T. G.; GRUEN, D. M.; KRAUSS, A. R. Temperature dependence of the growth rate for nanocrystalline diamond films deposited from an Ar/CH<sub>4</sub> microwave plasma. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 12, p. 1646-1648, 1998.

MICHAELSON, Sh.; LIFSHITZ, Y.; TERNYAK, O.; AKHVLEDIANI, R.;  
HOFFMAN, A. Hydrogen incorporation in diamond films. **Diamond and Related  
Materials**, v. 16, p. 845-850, 2007.

MICHAELSON, Sh. TERNYAK, O.; HOFFMAN, A; Hydrogen incorporation  
processes in nanodiamonds films studied by isotopic induced modifications of Raman  
spectra. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 131918, 2006.

MIKHEEV, G. M.; ZONOV, R. G.; OBRAZTSOV, A N.; KAL YUZHNY, D. G. A  
Device for Testing a Fast Nanographite Photodetector at High Temperatures.  
**Instruments and Experimental Techniques**, v. 51, n. 3, p. 456-461, 2008.

MITSUDA, Y.; YOSHIDA, T.; AKASHI, K. Development of a new microwave plasma  
torch and its application to diamond synthesis. **Review of Scientific Instruments**, v.  
60, n. 2, p. 249-252, 1989.

MORTET, V.; KROMKA, A; KRA VETS, R.; ROSA, J.; VORLICEK, V.; ZEMEK, J.;  
VANECEK, M. Investigation of diamond growth at high pressure by microwave plasma  
chemical vapor deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 13, n. 4-8, p. 604-609,  
2004.

MURANAKA, Y.; YAMASHITA, H.; MIYADERA, H. Worldwide status of low-  
temperature growth of diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 3, n. 4-6, p.313-  
318, 1994.

NAZARETH, M. H.; NEVES, A J. **Properties, Growth and Applications of  
Diamond**. United Kingdom: INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London,  
2001.

PETHERBRIDGE, J.; MAY, P.; PEARCE, S. R. J.; ROSSER, K. N.; ASHFOLD, M.  
R. Low temperature diamond growth using CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> plasmas: Molecular beam mass  
spectrometry and computer simulation investigations. **Journal of Applied Physics**, v.  
89, n. 2, p. 1484-1492, 2001.

POTOCKY, S.; KROMBA, A.; POTMESIL, J.; REMES, Z.; POLACKOVA, Z.; VANECEK, M. Growth of nanocrystalline diamond films deposited by microwave plasma CVD system at low substrate temperatures. **Physica Status Solidi A**, v. 203, n. 12, p. 3011-3015, 2006.

RABEAU, J. R.; JOHN, P.; WILSON, J. I. B. The role of C<sub>2</sub> in nanocrystalline diamond growth. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 11, p. 6724-6732, 2004.

REDFERN, P. C.; HORNER, D. A.; CURTISS, L. A.; GRUEN, D. M. Theoretical studies of growth of diamond (110) from dicarbon. **Journal Physical Chemistry**, v. 100, p. 11654-11663, 1996.

RISTEIN, J.; MAIER, F.; RIEDEL, M.; STAMMER, M.; LEY, L. Diamond surface conductivity experiments and photoelectron spectroscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 10, p. 416-422, 2001.

RUF, B.; BEHRENDT, F.; DEUSTSCHMANN, O.; KLEDITZSCH, S.; WARNATZ, J. Modeling of chemical vapor deposition of diamond films from acetylene-oxygen flames. **Proceedings of the Combustion Institute**. v. 28, p. 1455-1461, 2000.

RUF, B.; BEHRENDT, F.; DEUTSCHMANN, O.; WARNATZ, J. Simulation of homoepitaxial growth on the diamond (100) surface using detailed reaction mechanisms. **Surface Science**, v. 352, p. 602-606, 1996.

SCHAFFER, L.; HOFER, M.; KROGER, R. The versatility of hot-filament activated chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 1017-1024, 2006.

SHENDEROVA, O. A.; GRUEN, D. M. **Ultrananocrystalline Diamond Synthesis, Properties and Applications**. Norwich: William Andrew Publishing, 2006.

SILVA, L. L. G. **Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos**. 171. Tese (Doutorado) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos-SP, 2001.

- SINGH, J. Nucleation and growth-mechanism of diamond during hot-filament chemical-vapor-deposition. **Journal of Materials Science**, v. 29, p. 2761-2766, 1994.
- SNAIL, K. A.; MARKS, C. M. In situ diamond growth rate measurement using emission interferometer. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 25, p. 3135-3137, 1992.
- SPEAR, K. E.; DISMUKES, J. P. **Synthetic diamond: Emerging CVD Science and Technology**. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- SPITSYN, B. V.; BOUILOV, L. L.; DERYAGIN, B. V. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces. **Journal of Crystal Growth**, v. 52, p. 219-226, 1981.
- SUMANT, A. V.; KRAUSS, A. R.; GRUEN, D. M.; AUCIELLO, O.; ERDEMIR, A.; WILLIAMS, M.; ARTILES, A. F.; ADAMS, W. Ultrananocrystalline diamond film as a wear-resistant and protective coatings for mechanical seal applications. **Tribology Transactions**, v. 48, p. 24-31, 2005.
- SUN, Z.; SHI, J. R.; TAY, B. K.; LAU, S. P. UV Raman characteristics of nanocrystalline diamond films with different grain size. **Diamond and Related Materials**, v. 9, p. 1979-1983, 2000.
- TAKEUCHI, D.; KATO, H.; RI, G. S.; YAMADA, T.; VINOD, P. R.; HWANG, D.; NEBEL, C. E.; OKUSHI, H.; YAMASAKI, S. Direct observation of negative electron affinity in hydrogen-terminated diamond surfaces. **Applied Physics Letters**, v. 86, p. 152103, 2005.
- TSUDA, M.; NAKAJIMA, M.; OIKAWA, S. Epitaxial-growth mechanism of diamond crystal in CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> plasma. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 19, p. 5780-5783, 1986.
- VOU, M. S.; HONG, F. C. N.; JENG, Y. R.; HUANG, S. M. Low temperature growth of highly transparent nanocrystalline diamond films on quartz glass by hot filament chemical vapor deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 18, p.155-159, 2009.

WACLAWSKI, B. J.; PIERCE, D. T.; SWANSON, N.; CELOTTA, R. J. Direct verification of hydrogen termination of the semiconducting diamond (111) surface.

**Journal of Vacuum Science & Technology**, v. 21, n. 2, p. 368-370, 1982.

WILLIAMS, O. A.; CURAT, S.; GERBI, J. E.; GRUEN, D. M.; JACKMAN, R. B. N-type conductivity in ultrananocrystalline diamond films. **Applied Physics Letters**, v.

85, n. 10, p. 1680-1682, 2004.

WILLIAMS, O. A.; DAENEN, M.; D'HAEN, J.; HAENEN, K.; MAES, J.; MOSHCHALKOV, V. V.; NESLÁDEK, M.; GRUEN, D. M. Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond and nanocrystalline diamond.

**Diamond and Related Materials**, v. 15, p. 654-658, 2006.

WILLIAMS, O. A. Ultrananocrystalline diamond for electronic applications.

**Semiconductor Science and Technology**, v. 21, p. R49-R56, 2006.

WINDISCHMANN, H.; EPPS, G. F.; CONG, Y.; COLLINS, W. Intrinsic stress in diamond films prepared by microwave plasma CVD. **Journal of Applied Physics**, v. 69, n. 4, p. 2231-2237, 1991.

XIAO, X.; BIRREL, J.; GERBI, J. E.; AUCIELLO, O.; CARLISLE, J. A. Low temperature growth of ultrananocrystalline diamond. **Journal of Applied Physics**, v. 96, p. 2232-2239, 2004.

YAMAGUCHI, A.; IHARA, M.; KOMIYAMA, H. Temperature-dependence of growth-rate for diamonds grown using a hot-filament assisted chemical-vapor-deposition method at low substrate temperatures. **Applied Physics Letters**, v. 64, n. 10, p. 1306-1308, 1994.

YANG, T. S.; LAJ, J. Y.; CHEN, C. L.; WONG, M. S. Growth of faceted, ballas-like and nanocrystalline diamond films deposited in CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar MPCVD. **Diamond and Related Materials**, v. 10, p. 2161-2166, 2001.

YARBROUGH, W. A; MESSIER, R. Current issues and problems in the chemical vapor-deposition of diamond. **Science**, v. 247, n. 4943, p. 688-696, 1990.

ZHANG, Y. F.; ZHANG, F.; GAO, Q. J.; PENG, X. F.; LIN, Z. D. The roles of argon addition in the hot filament chemical vapor deposition system. **Diamond and Related Materials**, v. 10, p. 1523-1527, 2001.

## APÊNDICE A – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

As técnicas de caracterização exerceram um papel fundamental no desenvolvimento desta tese. Estas ajudaram na compreensão dos efeitos da fase gasosa em que as amostras foram submetidas, assim como no entendimento sobre as melhores condições de deposição dos filmes de diamante com diferentes tamanhos de grão. A seguir é apresentada uma breve descrição das principais técnicas que foram utilizadas para caracterização dos filmes depositados no substrato de silício. São elas: microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de espalhamento Raman e difração de raios-X.

### A.1 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite a visualização da superfície das amostras através da varredura desta com um feixe de elétrons. A imagem MEV é gerada pelo mapeamento das interações que ocorrem entre os elétrons e a superfície da amostra que se deseja analisar. Esta técnica possibilita a obtenção de imagens de superfícies polidas e até mesmo rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução. As imagens produzidas apresentam aparência tridimensional, o que facilita a interpretação das mesmas e sua manipulação e processamento (BRAGA, 2008). Maiores detalhes a respeito desta técnica podem ser encontradas em (MANNHEIMER, 2002).

No que concerne este trabalho, muitas informações foram obtidas através da imagem da topografia das amostras. Como por exemplo: a taxa de crescimento calculada através da espessura foi obtida através da clivagem da amostra depois da deposição, sendo logo após analisada por MEV para definição da espessura do filme de diamante depositado sobre a mesma. Outra informação importante foi com respeito às transições morfológicas observadas através da imagem de MEV superficial. As análises MEV

desta tese foram realizadas com o microscópio JEOL, modelo JSM 5310, localizado no LAS.

## **A.2 Espectroscopia de espalhamento Raman**

A espectroscopia por espalhamento Raman é uma técnica valiosa na análise e caracterização de filmes de diamante, devido a sua extrema sensibilidade com o ambiente molecular das espécies de carbono. Por este motivo ela é largamente utilizada pela comunidade científica como uma ferramenta de diagnóstico para avaliação de filmes carbonosos. A técnica é muito útil porque cada alótropo de carbono tem uma assinatura Raman claramente identificável. Além de identificar especificadamente cada fase do carbono, a espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva que não requer qualquer preparação da amostra e é feita de forma localizada, ou seja, permite a análise de pequenas regiões em um filme heterogêneo. Maiores detalhes a respeito desta técnica podem ser encontrados em (BRUNDLE, 1992).

O diamante, por exemplo, apresenta vibração de primeira ordem relacionada com uma fina linha em  $1332\text{ cm}^{-1}$  do espectro Raman, e a grafite apresenta uma fina e intensa linha em  $1580\text{ cm}^{-1}$ . O par em  $1350\text{ cm}^{-1}$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$  da grafite é designado como bandas D e G, respectivamente. A largura de linha e a razão das intensidades  $I_D/I_G$  variam dependendo da estrutura do carbono  $sp^2$ . A razão  $I_D/I_G$  indica o estado de ordenação destas ligações gráficas (KNIGHT; WHIT, 1989). Com respeito a esta tese, esta técnica foi imprescindível na definição das estruturas das amostras depositadas, ou seja, na identificação das fases carbono diamante e não diamante presentes no filmes. Os espectros foram obtidos usando o equipamento MicroRaman Sistema 2000 da Renishaw, no LAS do INPE, com laser de bombeamento em 514,5 nm e 325 nm.

## **A.3 Difratometria de raios-X**

O fenômeno de difração de raios-X envolve a interação entre a radiação eletromagnética X e a matéria. Em resumo, envolve a análise da diferença no caminho percorrido por

raios difratados por diferentes planos adjacentes de uma estrutura cristalina (BRAGA, 2008). Sendo assim, através desta técnica é possível analisar qualitativamente informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades do material. Assim como a espectroscopia Raman, a difração de raios-X é uma técnica não destrutiva que não requer qualquer preparação da amostra. Maiores detalhes a cerca desta técnica podem ser vistos em (AZAROFF, 1968).

No que diz respeito às análises realizadas nesta tese, a difração de raios-X foi utilizada para identificação dos compostos do filmes. Além disso, os espectros de raios-X foram utilizados no cálculo do tamanho médio do grão (L) de diamante, utilizando a bem conhecida fórmula de Scherrer (AZAROFF, 1968) dada por:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{B\cos\theta_{hkl}} \quad (\text{A.1})$$

Onde K para o diamante é considerado no valor de 0.9,  $\lambda=1.5406\text{\AA}$  que é o comprimento de onda de raios-X,  $\theta$  o ângulo de Bragg, B a largura a meia altura do pico de raios-X que se deseja analisar. Os espectros foram obtidos utilizando um difratômetro de raios-X de alta resolução Philips X'Pert MRD instalado no LAS/INPE.

## APÊNDICE B – REAÇÕES CONSIDERADAS NA FASE GASOSA

O mecanismo de reação da fase gasosa, usado neste estudo, foi baseado na tese de Kim (1998). Ele inclui um total de 25 espécies e 57 reações elementares. O coeficiente de taxa da reação foi dado por:

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{B.1})$$

Sendo, A denominado fator pré-exponencial ou fator de frequência dado em  $[\text{cm}^3/\text{mol/s}]$ . R é a constante dos gases dada em  $[\text{cal/mol}]$ .  $E_a$  é a energia de ativação dada por  $\text{cal/mol}$ , denominado parâmetro de Arrhenius. Maiores detalhes a cerca desta equação são dados na seção 2.3.

As 25 espécies consideradas no mecanismo são as seguintes:

Espécies Monoatômicas: H, C e Ar

Espécies Diatômicas:  $\text{H}_2$  e  $\text{C}_2$

Hidrocarbonetos tipo  $\text{C}_1$ : CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_4$

Hidrocarbonetos tipo  $\text{C}_2$ :  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$

Hidrocarbonetos tipo  $\text{C}_3$ :  $\text{C}_3\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$  e  $\text{C}_3\text{H}_4\text{P}$

Hidrocarbonetos tipo  $\text{C}_4$ :  $\text{C}_4\text{H}_2$ ,  $\text{HC}_2\text{HC}_2\text{H}$ ,  $\text{HC}_4\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CHCHCH}$  e  $\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}_2$

As 57 reações consideradas são apresentadas na tabela abaixo:

Tabela B.1 – Reações consideradas na fase gasosa.

Reação	A	n	E <sub>a</sub>
1. 2H+M=H <sub>2</sub> +M H <sub>2</sub> Enhanced by 0.000E+00	1.00E+18	-1.0	0.0
2. 2H+H <sub>2</sub> =2H <sub>2</sub>	9.20E+16	-0.6	0.0
3. 2CH <sub>3</sub> (+M)=C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (+M) Low pressure limit: 0.31800E+42 -0.70000E+01 0.27620E+04 TROE centering: 0.60400E+00 0.69270E+04 0.13200E+03 H <sub>2</sub> Enhanced by 2.000E+00	9.03E+16	-1.2	654.0
4. CH <sub>3</sub> +H(+M)=CH <sub>4</sub> (+M) Low pressure limit: 0.80000E+27 -0.30000E+01 0.00000E+00 SRI centering: 0.45000E+00 0.79700E+03 0.97900E+03 H <sub>2</sub> Enhanced by 2.000E+00	6.00E+16	-1.0	0.0
5. CH <sub>4</sub> +H=CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>	2.20E+04	3.0	8750.0
6. CH <sub>3</sub> +H=CH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	9.00E+13	0.0	15100.0
7. CH <sub>2</sub> +H=CH+H <sub>2</sub>	1.00E+18	-1.6	0.0
8. CH+H=C+H <sub>2</sub>	1.50E+14	0.0	0.0
9. CH+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> +H	1.00E+14	0.0	0.0
10. CH+CH <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H	4.00E+13	0.0	0.0
11. CH+CH <sub>3</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H	3.00E+13	0.0	0.0
12. CH+CH <sub>4</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H	6.00E+13	0.0	0.0
13. C+CH <sub>3</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H	5.00E+13	0.0	0.0
14. C+CH <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H+H	5.00E+13	0.0	0.0
15. C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +CH <sub>3</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +CH <sub>4</sub>	5.50E-01	4.0	8300.0
16. C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +H=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +H <sub>2</sub>	5.40E+02	3.5	5210.0
17. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H=C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>	1.10E+14	0.0	8500.0
18. CH <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H	4.00E+13	0.0	0.0
19. H+C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (+M)=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (+M)	2.21E+13	0.0	2066.0

Reação	A	n	E <sub>a</sub>
Low pressure limit: 0.63690E+28	-0.27600E+01	-0.54000E+02	
H <sub>2</sub> Enhanced by 2.000E+00			
20. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +H=2CH <sub>3</sub>	1.00E+14	0.0	0.0
21. H <sub>2</sub> +C <sub>2</sub> H=C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H	4.09E+05	2.4	864.3
22. H+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (+M)=C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (+M)	5.54E+12	0.0	2410.0
Low pressure limit: 0.26700E+28	-0.35000E+01	0.24100E+04	
H <sub>2</sub> Enhanced by 2.000E+00			
23. C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H=C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	4.00E+13	0.0	0.0
24. C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +CH <sub>2</sub> =C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +H	3.00E+13	0.0	0.0
25. C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> H=2C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3.00E+13	0.0	0.0
26. 2C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> =CH <sub>2</sub> CHC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H	4.00E+13	0.0	0.0
27. C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +CH=CH <sub>2</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5.00E+13	0.0	0.0
28. C <sub>2</sub> H+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> +H	3.00E+13	0.0	0.0
29. C <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H+H	4.00E+05	2.4	1000.0
30. 2CH <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +2H	4.00E+13	0.0	0.0
31. CH <sub>2</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H+H	1.20E+13	0.0	6600.0
32. C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> +CH <sub>2</sub> =H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H+H	3.00E+13	0.0	0.0
33. H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H+H=C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	5.00E+13	0.0	3000.0
34. H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H+CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> CHC <sub>2</sub> H+H	4.00E+13	0.0	0.0
35. H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H+CH=HC <sub>2</sub> HC <sub>2</sub> H+H	7.00E+13	0.0	0.0
36. H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H+CH=H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H+H	7.00E+13	0.0	0.0
37. CH <sub>2</sub> CHC <sub>2</sub> H+H=HC <sub>2</sub> HC <sub>2</sub> H+H <sub>2</sub>	2.00E+07	2.0	15000.0
38. H+HC <sub>2</sub> HC <sub>2</sub> H=H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H+H	1.00E+14	0.0	0.0
39. H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H+H=C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	5.00E+13	0.0	0.0
40. H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H+CH <sub>2</sub> =C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H	2.00E+13	0.0	0.0
41. CH <sub>2</sub> CHC <sub>2</sub> H+H=H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H+H <sub>2</sub>	3.00E+07	2.0	5000.0
42. CH <sub>2</sub> CHCHCH+H=CH <sub>2</sub> CHC <sub>2</sub> H+H <sub>2</sub>	3.00E+07	2.0	1000.0
43. C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> CHC <sub>2</sub> H+H	2.00E+12	0.0	5000.0

Reação	A	n	E <sub>a</sub>
44. C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +H=H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H+H <sub>2</sub>	5.00E+07	2.0	5000.0
45. C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> P+H=H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H+H <sub>2</sub>	5.00E+07	2.0	5000.0
46. C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> P+H=CH <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.00E+14	0.0	4000.0
47. C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +M=C <sub>2</sub> H+H+M	4.20E+16	0.0	107000.0
48. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +M=C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> +M	1.50E+15	0.0	55800.0
49. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +M=C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H+M	1.40E+16	0.0	82360.0
50. C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> =CH <sub>2</sub> CHCHCH <sub>2</sub> +H	3.00E+12	0.0	1000.0
51. CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> +H=CH <sub>2</sub> CHCHCH+H <sub>2</sub>	3.00E+07	2.0	13000.0
52. CH <sub>2</sub> CHCHCH <sub>2</sub> +H=CH <sub>2</sub> CHC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	3.00E+07	2.0	6000.0
53. CH <sub>2</sub> CHCHCH+H=CH <sub>2</sub> CHC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H	1.00E+14	0.0	0.0
54. H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H(+M)=C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> +H(+M)	1.00E+14	0.0	55000.0
Low pressure limit:	0.20000E+16	0.00000E+00	0.48000E+05
55. HC <sub>2</sub> HC <sub>2</sub> H(+M)=C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> +H(+M)	1.00E+14	0.0	36000.0
Low pressure limit:	0.10000E+15	0.00000E+00	0.30000E+05
56. CH <sub>2</sub> CHC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (+M)=CH <sub>2</sub> CHC <sub>2</sub> H+H(+M)	1.00E+14	0.0	50000.0
Low pressure limit:	0.20000E+05	0.00000E+00	0.42000E+05
57. CH <sub>2</sub> CHCHCH(+M)=CH <sub>2</sub> CHC <sub>2</sub> H+H(+M)	1.00E+14	0.0	37000.0
Low pressure limit:	0.10000E+15	0.00000E+00	0.30000E+05

## APÊNDICE C – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

### Periódicos

- ▶ D. C. Barbosa, L. L. Melo, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat. *The activation energy for nanocrystalline diamond films deposited from an Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> hot-filament reactor*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 9, p. 3944-3948, 2009;
- ▶ D. C. Barbosa, F. A. Almeida, R. F. Silva, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat. *Influence of substrate temperature on formation of ultrananocrystalline diamond films deposited by HFCVD argon-rich gas mixture*. Diamond Related Materials, v. 18, p. 1283-1288, 2009;
- ▶ D. C. Barbosa; P. R. P. Barreto, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat. *Growth and characterization of diamond micro and nano crystals obtained using different methane concentration in argon-rich gas mixture*. Diamond Related Materials (em avaliação).

### Capítulo de livro

- ▶ D. C. Barbosa; P. R. P. Barreto, V. W. Ribas, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat. *Diamond nanostructures growth*. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, American Scientific Publishers, 2009, (aceito para publicação em 30/06/2009).

### Resumos em anais de congressos

- ▶ D. C. Barbosa, L. L. Melo, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat. *The activation energy for nanocrystalline diamond films deposited from an Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> hot-filament reactor*. In: International Conference on Surfaces, Coating and Nanostructured Materials, 2007, Algarve, Portugal;

- ▶ D. C. Barbosa, L. L. Melo, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat. *The activation energy of diamond films deposited at different argon concentration*. In: VII Encontro sobre diamante, carbono amorfo, nanotubos de carbono e materiais relacionados, 2007, Fortaleza, CE Brasil;
- ▶ D. C. Barbosa, L. L. Melo, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat. *Temperature dependence of growth rate for micro and nano diamond growth using a hot-filament reactor*. In: VI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2007, Natal, RN, Brasil;
- ▶ D. C. Barbosa, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat. *Influence of the substrate temperature on the properties of nanocrystalline diamond films deposited by HFCVD system*. In: II Encontro da Rede de Nanotecnologia, 2008, Bento Gonçalves, RS, Brasil;
- ▶ D. C. Barbosa, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat. *Preparation and characterization of diamond films obtained by hot filament CVD system using a high argon concentration*. In: 9th International Conference on Nanostructured Materials, 2008, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;
- ▶ D. C. Barbosa, N. G. Ferreira, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat. *Influence of the Substrate Temperature on the Properties of Ultrananocrystalline Diamond Films Deposited by HFCVD System*. In: 19th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes and Nitrides, 2008, Sitges, Espanha;
- ▶ D. C. Barbosa, E. F. Antunes, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat. *Deposition and characterization of NCD and MCD films using a HFCVD system and 90% vol argon*. In: 3rd International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, 2008, Barcelona, Espanha;
- ▶ D. C. Barbosa, P. R. P. Barreto, V. W. Ribas, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat. *Experiment and modeling of the diamond growth using different methane concentration and Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas mixture*. In: 14th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, 2009, Curitiba, PA, Brasil.

► D. C. Barbosa, P. R. P. Barreto, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat. *Diamond nanostructures growth dependence on surface temperature and methane concentration: experimental and simulation studies*. In: VIII Encontro sobre Diamante, Carbono Amorfo, Nanotubos e Materiais Relacionados, 2009, Aracaju, SE, Brasil.