

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

Nucleação e Crescimento de Filmes de Diamante em  
Substratos de Zircônia Parcialmente Estabilizada\*

**Márcia Maria Lucchese**

Tese realizada sob a orientação da Dra. Naira Maria Balzaretto e co-orientação do Dr. João Alziro Herz da Jornada, apresentada no Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento final dos requisitos para obtenção do grau de Doutora em Ciências.

Porto Alegre  
Outubro - 2006

---

\*Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

*Ao Gui e aos Meus Pais.*

# Agradecimentos

*Agradeço a todos os colegas do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados que participaram comigo do convívio diário e das discussões durante a realização deste trabalho.*

*Ao Seu Otelo pela persistência e dedicação.*

*Ao pessoal do Laboratório de Implantação Iônica, do Laboratório de Magnetismo, do Laboratório de Superfície e Interfaces Sólidas e do Centro de Microscopia da UFRGS.*

*À Professora Fernanda Stédile e aos colegas de pós-graduação Karen Bastos, Elizandra Martinazi, Adriano Friedrich Feil e Fabiano Bernardi pela colaboração prestada.*

*Ao pessoal das oficinas Mecânica, de Vidro e de Vácuo, bem como aos colegas responsáveis pela rede Linux.*

*À física Taeko Yonamine Fukuhara do INMETRO pela atenção dispensada nas medidas realizadas.*

*Agradecimento especial aos professores Altair Sória Pereira e João Alziro Herz da Jornada pelo conhecimento compartilhado e pelas produtivas discussões.*

*À professora Naira Maria Balzaretta um agradecimento especial pois sua dedicação, responsabilidade e competência são exemplares, durante todo este trabalho, muito mais que orientação foram ensinamentos de amizade e competência profissional.*

*Aos meus amigos que conviveram neste período, alguns será difícil o reencontro outros continuam próximos, mas todos de alguma forma participaram desse trabalho.*

*Às gurias do futisgurias.*

*Aos familiares do meu marido pelo carinho.*

*Aos meus familiares, especialmente meus Pais, Irmãos e Avó, que sempre participaram, me incentivaram e estão presentes em minha vida.*

*Ao meu marido Guilherme um agradecimento muito especial pelo carinho e paciência e por participar ativamente na minha vida.*

# Resumo

Neste trabalho foi investigado o processo de deposição de filmes auto-sustentados de diamante por deposição química a vapor (CVD) sobre substrato de zircônia parcialmente estabilizada com ítria ( $\text{ZrO}_2$  PE). O objetivo principal foi entender os mecanismos responsáveis pelo fato do filme não aderir a este substrato e apresentar excelente grau de cristalinidade.

Tradicionalmente, filmes de diamante CVD são crescidos sobre substratos de silício monocristalino, nos quais a taxa de nucleação do diamante é baixa se não houver pré-tratamento da superfície, e os filmes crescem extremamente aderidos ao substrato, sendo necessário um ataque químico ao Si para obtenção do filme auto-sustentado. O custo deste substrato é relativamente elevado e o ataque para sua remoção gera resíduos químicos tóxicos.

A zircônia parcialmente estabilizada suporta o ambiente reativo de alta temperatura do processo CVD. Os substratos são preparados através da sinterização do pó cerâmico, o que possibilita sua conformação com um perfil complexo que pode ser útil para algumas aplicações do diamante CVD, já que o filme replica a topografia da superfície. A principal vantagem do substrato de  $\text{ZrO}_2$  PE em relação ao Si está relacionada ao fato do filme de diamante não ficar aderido ao substrato. Ao final do processo CVD, obtém-se um filme completamente solto, livre de trincas, e com excelente grau de cristalinidade. O substrato pode ser reutilizado em outras deposições, sendo desnecessário qualquer ataque químico para sua remoção.

Nesse trabalho, procurou-se entender o motivo pelo qual o filme nucleia e cresce com alta cristalinidade na zircônia, e, principalmente, o mecanismo responsável pela não aderência do filme à superfície do substrato. Este é um problema que alia as propriedades físicas da superfície às características químicas no processo.

Os resultados obtidos a partir de diferentes técnicas analíticas revelaram que a  $\text{ZrO}_2$  PE sofre significativas alterações estruturais na região da superfície que fica em contato com o plasma no ambiente CVD, o qual é rico em espécies reativas contendo hidrogênio, carbono e oxigênio. A análise por difração de raios x demonstrou que ocorre a formação de carboneto de zircônio e alterações na composição de fases cristalinas da zircônia nesta superfície. Nenhuma alteração estrutural foi

observada na superfície inferior do substrato, resfriada à  $\sim 200^\circ\text{C}$ .

Observou-se um aumento na densidade de nucleação de diamante na zircônia em função do número de vezes que um mesmo substrato era reutilizado. Este fato pode estar associado à saturação do processo de formação do carboneto de zircônio e à existência de sítios preferenciais de nucleação após as deposições sucessivas de filmes de diamante (sementes).

Resultados de XPS, correspondentes a uma região de aproximadamente 5 nm em profundidade, revelaram que a superfície do substrato, após o processo de deposição do filme, contém, além de zircônia, zircônio metálico, hidroxila, água e carbono. Não foi detectada a presença, por XPS, de ligações Zr-C na superfície.

A análise dos resultados obtidos indica que o mecanismo responsável pelo descolamento do filme pode ser descrito da seguinte maneira: no início do processo CVD a superfície da zircônia é exposta a um plasma de hidrogênio e sofre redução parcial, formando sub-óxidos e zircônio metálico. Com a introdução de carbono e oxigênio no plasma, quando a superfície atinge cerca de  $1000^\circ\text{C}$ , o processo de redução continua ocorrendo e inicia o processo de formação de ZrC em uma camada de alguns micrometros de espessura. Além disso, inicia a deposição de carbono na forma diamante. A composição química da superfície do substrato deixa de ser homogênea e é continuamente modificada durante o processo CVD, que é dinâmico e ocorre em condições fora do equilíbrio termodinâmico. A existência de gradientes químicos e térmicos, associada à presença de vacâncias de oxigênio na estrutura da zircônia parcialmente estabilizada, facilitam a mobilidade dos átomos de oxigênio na região da superfície do substrato. A partir do momento que o filme de diamante coalesce, recobrando toda a superfície do substrato, o hidrogênio deixa de atuar como redutor pois não tem mais acesso direto à superfície. O oxigênio presente no substrato, por sua vez, começa a acumular-se na interface devido a sua alta mobilidade na zircônia parcialmente estabilizada. Os átomos de oxigênio que chegam à superfície através de difusão no substrato encontram ali, átomos de Zr e C com energias de ligação menores do que no interior do material. Nesta interface ocorreria um ataque químico, produzindo CO e CO<sub>2</sub> ao transformar regiões com ligações Zr-C em Zr e óxido. Além disso, o oxigênio atacaria as regiões mais defeituosas da base do filme de diamante, as quais devem apresentar uma menor energia de ligação. O filme como um todo acabaria descolando e teria um alto grau de cristalinidade, conforme observado.

A análise por microscopia eletrônica, EDS e RBS da superfície do filme que estava em contato com o substrato revela a presença de uma pequena quantidade de átomos de zircônio aderidos, eventualmente arrancados do substrato devido a

um embricamento em alguns pontos de contato do filme com o substrato, onde a ação do oxigênio não foi efetiva ou onde a topografia apresentava pontos de ancoramento. Resultados de espectroscopia Raman revelaram excelente grau de cristalinidade do filme, em ambas as superfícies, com nível de tensão interna desprezível. Acredita-se que estes resultados estejam relacionados ao efeito químico do oxigênio na interface entre o substrato e o filme, melhorando a cristalinidade através do ataque seletivo a regiões defeituosas. A ausência de tensão interna no filme é consistente com o fato de não haver aderência entre filme e substrato. Caso contrário, a diferença entre os coeficientes de expansão térmica da zircônia e do diamante induziria a um elevado grau de tensão interna. No caso dos filmes depositados em substrato de silício, para efeito de comparação, resultados de espectroscopia Raman revelam a presença de imperfeições e/ou impurezas na estrutura do filme associadas a uma larga e intensa banda de fluorescência, principalmente na superfície em contato com o substrato. Além disso, o filme apresenta um elevado nível de tensão interna do tipo compressiva, relacionado à forte aderência do diamante ao silício.

# Abstract

In this work it was investigated the deposition of self-standing CVD (chemical vapor deposition) diamond films on partially stabilized zirconia substrates ( $\text{ZrO}_2$  PE). The main objective was to understand the mechanisms responsible for non-adherence of the film to the substrate and for the high crystalline quality of the film structure.

Diamond films are usually grown over single crystalline silicon substrates, where the nucleation density is low if there is no pretreatment of the surface and the film grows adhered to the substrate. In this case, it is necessary to chemically etch the silicon in order to obtain a self-standing diamond film. Silicon is expensive and the etching process produces hazardous chemical residues.

Partially stabilized zirconia is suitable for the high temperature CVD environment. The substrate is prepared from the sintering of the ceramic powder. Therefore, it is possible to produce substrates with complex shapes that can be useful for some technological applications since the diamond film replicates the substrate shape. The most important advantage of  $\text{ZrO}_2$  PE compared to silicon is the fact that the film does not remain adhered to the substrate after deposition. At the end of the process, the film is totally free over the substrate surface, without any crack and with a low amount of defects. The substrate itself can be used several times, without the need of any chemical etching.

The aim of this work was to understand the mechanisms responsible for the nucleation and growth of diamond on zirconia, specially the mechanism responsible for the releasing of the film from the substrate surface. This subject combines the physical properties of the substrate and the chemical environment of the CVD process.

The results obtained from different analytical techniques showed that there are structural modifications on the  $\text{ZrO}_2$  PE surface region that remains in contact with the plasma in the CVD environment. X-ray diffraction results showed the formation of a layer of zirconium carbide at this surface. No structural modifications were observed at the opposite surface ( $\sim 200$  °C).

It was observed an increase in the nucleation density as a function of the number of times that the same substrate was used. This behavior can be related to the

saturation of the process of zirconium carbide formation and to the presence of preferential nucleation sites after successive depositions of diamond films (seeds).

Results from XPS, corresponding to a region of about 5 nm below the surface showed that the substrate surface, after the diamond deposition process, contains, besides zirconia, metallic zirconium, hydroxyl, water and carbon. It was not observed, with XPS, the presence of Zr-C bindings at the surface.

The analysis of the results indicates that the mechanism responsible for the non-adherence of the film can be described as follows: at the beginning of the deposition process, the surface of zirconia is exposed to a hydrogen plasma and, as a consequence of the reduction process, there is the formation of suboxides and metallic zirconium. When methane and oxygen are introduced into the plasma, the surface temperature reaches  $\sim 1000^\circ$  C, the reduction process continues and the formation of zirconium carbide starts, together with the nucleation of diamond grains. The chemical composition of the substrate surface is continuously modified during the CVD process in a non-equilibrium thermodynamic regime. The thermal and chemical gradients, together with the presence of oxygen vacancies in the structure of partially stabilized zirconia, increase the mobility of oxygen atoms close to the interface region. After the coalescence of the diamond film, the film itself hinders the reduction of the substrate surface by the hydrogen from the plasma. The hydrogen atoms are involved with the growing of the diamond film. At this moment, the oxygen from the substrate starts to migrate to the interface due to its high mobility. The oxygen atoms that reach the surface find regions with Zr and C atoms with binding energies lower than in the bulk of the substrate. Therefore, at the interface there would be a chemical etch induced by oxygen, producing CO and CO<sub>2</sub>, metallic zirconium and oxide. The oxygen would, also, etch the non-diamond carbon regions from the bottom of the diamond film, eliminating defects in the film structure. The chemical etch would be responsible for the separation of the film from the substrate.

The analysis of the film from SEM, EDS and RBS showed that the surface that was in contact with the substrate presented very small regions containing zirconium. These regions were probably related to pinning areas at the surface of the substrate. Results from Raman spectroscopy showed that the film has a low amount of structural defects, at both surfaces, and a low level of internal stress. These results are probably related to the chemical etch produced by the oxygen atoms at the interface. The low internal stress level is consistent with the releasing of the film during the CVD process. Otherwise the mismatch in the thermal expansion coefficients of zirconia and diamond would induce a high level



of internal stress. In the case of silicon substrate, for comparison, Raman results indicate a large amount of structural defects, related to a large fluorescent band, especially at the surface that was adhered to the substrate, and a large level of internal stress.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>A Técnica de Deposição Química a Partir do Vapor</b>	<b>4</b>
2.1	Equipamento de Deposição Química a Vapor com Plasma Ativado Por Microondas . . . . .	6
2.2	A Nucleação e a Aderência do Filme de Diamante ao Substrato . . .	7
2.3	Nucleação . . . . .	9
2.4	Aderência . . . . .	12
2.5	Crescimento . . . . .	13
<b>3</b>	<b>A Zircônia</b>	<b>14</b>
3.1	Propriedades da Zircônia . . . . .	14
3.1.1	Fases Cristalinas . . . . .	14
3.1.2	Condutividade Iônica . . . . .	16
3.1.3	Metano em Zircônia . . . . .	19
3.1.4	Carboneto de Zircônio . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Técnicas Analíticas</b>	<b>22</b>
4.1	Difratometria de Raios x . . . . .	22
4.2	Espectroscopias . . . . .	24
4.2.1	Espectroscopia Raman . . . . .	24
4.2.2	Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS)	26
4.3	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) . . . . .	27
4.4	Microscopias . . . . .	29
4.4.1	Microscopia Ótica . . . . .	29
4.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) . . . . .	29
4.4.3	Microscopia de Força Atômica (AFM) . . . . .	31
<b>5</b>	<b>Desenvolvimento Experimental</b>	<b>33</b>
5.1	Preparação dos Substratos e Condições para Deposição dos Filmes .	33

5.1.1	Preparação do Substrato . . . . .	33
5.1.2	Condições de Deposição dos Filmes de Diamante . . . . .	34
5.2	Caracterização dos Substratos . . . . .	36
5.3	Caracterização dos Filmes de Diamante . . . . .	50
<b>6</b>	<b>Discussão dos Resultados</b>	<b>62</b>
6.1	Resultados: alterações induzidas no substrato . . . . .	62
6.2	Modelo Proposto para a Não Aderência do Filme ao Substrato . . .	66
6.3	Aspectos Termodinâmicos do Modelo . . . . .	74
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>77</b>
<b>A</b>	<b>Dados Comparativos</b>	<b>80</b>

# Lista de Figuras

2.1	<i>Reação dos gases no interior de um reator CVD de diamante [27].</i>	5
2.2	<i>Esquema do equipamento MWCVD.</i>	6
2.3	<i>Esquema de formação de intercamadas e possíveis reações entre os gases do ambiente CVD com os substratos (metálicos ou óxidos) segundo Haubner e Lux [36].</i>	11
2.4	<i>Influência da temperatura e do coeficiente de expansão térmica no estresse interfacial [45].</i>	13
3.1	<i>Fases cristalinas da zircônia pura (os círculos maiores representam os átomos de Zr, e os círculos menores, os átomos de O).</i>	15
3.2	<i>Diagrama de fases da zircônia estabilizada com ítria [47].</i>	17
3.3	<i>Condutividade iônica da <math>ZrO_2</math> em função da concentração de ítria para diferentes temperaturas [55].</i>	18
4.1	<i>Esquema que relaciona as técnicas utilizadas e o alcance aproximado em relação à superfície.</i>	23
4.2	<i>Representação esquemática da difração.</i>	24
4.3	<i>Representação esquemática da difração em ângulo rasante.</i>	25
4.4	<i>Representação esquemática de um espectro obtido em RBS, supondo um material constituído de dois elementos A e B, sobre uma matriz C. A massa atômica de A é maior que a massa de B e a de C é menor que a de ambos. Ao incidir-se um feixe de partículas com energia <math>E_0</math> e massa conhecida, o espectro das partículas retroespalhadas pelos elementos que constituem o material aparece em regiões distintas do espectro. O perfil de concentração do elemento mais leve aparece em baixas energias e o do elemento mais pesado produz um sinal de energias maiores [77].</i>	28
4.5	<i>Esquema de onde ocorrem os eventos a partir dos quais é possível obter informações por MEV [78].</i>	30

4.6	<i>Esquema do dispositivo usado para aquisição das imagens via AFM [80]. . . . .</i>	32
5.1	<i>Gráficos das rampas de preparação das amostras: “primeira queima” refere-se ao primeiro tratamento térmico para retirada dos ligantes orgânicos; “sinterização” refere-se à rampa de aquecimento para o processo de sinterização. . . . .</i>	34
5.2	<i>Fotografias dos substratos de zircônia parcialmente estabilizada com ítria antes, (a) e depois, (b), da deposição do filme, (c). . . . .</i>	35
5.3	<i>Imagens da ZrO<sub>2</sub>PE após o tratamento térmico à 1000°C. Na imagem de MEV, (a), observa-se a saída homogênea dos ligantes orgânicos. Em (b), a imagem de AFM revela o tamanho dos grãos de zircônia antes da sinterização, com a respectiva imagem em três dimensões. . . . .</i>	37
5.4	<i>(a) imagem de MEV da ZrO<sub>2</sub>PE sinterizada. (b) imagem de AFM deste mesmo substrato, com sua respectiva imagem em três dimensões. . . . .</i>	38
5.5	<i>Padrões de difração de raios x convencional da ZrO<sub>2</sub>PE em diferentes etapas da preparação e após a deposição do filme. As letras M, T e C correspondem às fases monoclinica, tetragonal e cúbica respectivamente; (a) pó da ZrO<sub>2</sub>PE; (b) compacto após a retirada dos ligantes à 1000°C; (c) sinterizado branco após tratamento a 1600°C; (d) tratamento em plasma de hidrogênio no reator CVD; (e) depois de 30 minutos no ambiente de deposição CVD; (f) substrato utilizado inúmeras vezes, e (g) parte inferior do substrato (f). . . . .</i>	40
5.6	<i>Padrão de difração de raios x em ângulo rasante da superfície da ZrO<sub>2</sub>PE após várias deposições no reator CVD. Os valores iguais à 6°, 3° e 0.6° correspondem a 10µm, 5µm e 1µm de profundidade em relação à superfície, respectivamente. . . . .</i>	41
5.7	<i>Concentração de ZrC (◆) e ZrO<sub>2</sub> (●) em função da profundidade do substrato obtida a partir de difração de raios x em ângulo rasante. . . . .</i>	42
5.8	<i>Espectro Raman do substrato de zircônia antes, (a), e depois da deposição (b) do filme de diamante. . . . .</i>	43
5.9	<i>Espectros gerais de XPS para os dois ângulos de detecção de ambos substratos: antes da deposição (a) e depois da deposição (b) [86]. . . . .</i>	44
5.10	<i>Espectro XPS relativo ao Y 3d. A linha cheia corresponde ao valor medido e a pontilhada, ao ajuste. . . . .</i>	45

5.11	<i>Espectros XPS comparativos para o zircônio: (a) substrato branco e (b) substrato depositado. As linhas cheias correspondem ao valor medido e as pontilhadas aos ajustes realizados. . . . .</i>	46
5.12	<i>Espectros XPS comparativos para o C 1s: (a) espectros do substrato branco e (b) substrato depositado. As linhas cheias correspondem ao valor medido as pontilhadas aos ajustes realizados. . . . .</i>	48
5.13	<i>Espectros XPS comparativos para o O 1s: (a) espectros do substrato sem deposição no reator CVD e (b) substrato depositado. As linhas cheias correspondem ao valor medido e as pontilhadas aos ajustes realizados. . . . .</i>	49
5.14	<i>Imagem de AFM com os primeiros núcleos de diamante crescidos após 15 min de deposição. As duas imagens inferiores são ampliações para facilitar a visualização do crescimento do grão de diamante. . . . .</i>	52
5.15	<i>Imagem de MEV da nucleação dos substratos de ZrO<sub>2</sub>PE tratados de diferentes formas. Observa-se os grãos de diamante, facetados, sobre a superfície do substrato, que contém grãos arredondados. Estas imagens foram obtidas após 15min de deposição nos seguintes substratos: (a) branco, sem pré-tratamento; (b) polido com pasta diamantada antes da deposição; e (c) utilizado em sucessivas deposições. . . . .</i>	54
5.16	<i>Espectroscopia Raman do grão de diamante crescido sobre o substrato da ZrO<sub>2</sub> PE, após 15 min de deposição. . . . .</i>	55
5.17	<i>Imagem de MEV do filme crescido sobre a ZrO<sub>2</sub> PE (superfície rugosa, de crescimento). . . . .</i>	55
5.18	<i>(a) imagem de AFM da superfície do filme que esteve em contato com o substrato da figura (b). As imagens são reproduzidas abaixo em três dimensões. . . . .</i>	56
5.19	<i>Espectro Raman das duas superfícies do filme de diamante. “Substrato” corresponde à superfície do filme em contato com o substrato, e “Plasma” à superfície rugosa, de crescimento. . . . .</i>	57
5.20	<i>Padrão de difração de raios x em ângulo rasante da superfície do filme que estava em contato com a zircônia. O difratograma contém apenas os picos referentes ao carbono na fase diamante. . . . .</i>	58
5.21	<i>Medidas de RBS: (a) superfície do substrato que sofreu deposição; (b) superfície do filme de dimante que estava em contato com o substrato; e (c) superfície do filme em contato com o plasma. . . . .</i>	59

5.22	<i>AFM da superfície do filme de diamante que cresceu em um substrato previamente polido.</i>	60
5.23	<i>(a) imagem de elétrons retroespalhados da superfície do filme em contato com o substrato; (b) espectro de EDS do ponto 1, ponto mais claro na figura (a); e (c) espectro de EDS da área 2.</i>	61
6.1	<i>Espectro Raman do filme de diamante crescido em filme fino de platina depositado sobre ZrO<sub>2</sub> PE.</i>	69
6.2	<i>As figuras a e b descrevem as etapas iniciais do modelo proposto para a nucleação e crescimento do filme na zircônia.</i>	71
6.3	<i>As figuras c e d descrevem as etapas intermediárias do modelo proposto para a nucleação e crescimento do filme na zircônia.</i>	72
6.4	<i>As figuras e e f descrevem as etapas finais do modelo proposto para a nucleação e crescimento do filme na zircônia.</i>	73
A.1	<i>Espectro Raman dos filmes de diamante crescidos sobre o substrato de silício. (a) superfície de crescimento do filme, (b) superfície em contato com o substrato.</i>	81
A.2	<i>Espectro Raman do filme de diamante crescido em ZrC [8].</i>	82

# Lista de Tabelas

3.1	<i>Tabela com os parâmetros de rede e as estruturas cristalinas da zircônia [49]. . . . .</i>	15
5.1	<i>Porcentagem de ZrC / ZrO<sub>2</sub>PE em função do tempo de uso dos substratos. . . . .</i>	42
5.2	<i>Tabela para o Zr3d com as energias correspondentes ao ajuste e as respectivas ligações, a largura dos picos e as referências. . . . .</i>	47
5.3	<i>Tabela que relaciona as energias correspondentes ao C 1s. . . . .</i>	50
5.4	<i>Tabela para o O1s com as energias correspondentes ao ajuste e as respectivas ligações, a largura dos picos e as referências. . . . .</i>	51
A.1	<i>Dados comparativos entre deposição em monocristal de Si e em ZrO<sub>2</sub>PE. . . . .</i>	80
A.2	<i>Tabela comparativa entre a intercadas: SiC e ZrC. . . . .</i>	81



# Capítulo 1

## Introdução

As propriedades ímpares do diamante estimularam o desenvolvimento, nos últimos 40 anos, das técnicas de síntese envolvendo processos em alta pressão e altas temperaturas (APAT) e deposição química a vapor (*chemical vapor deposition* - CVD).

O processo CVD viabiliza a produção de filmes de diamante de alta qualidade para recobrimentos ou auto-sustentados.

A principal vantagem dos filmes de diamante, quando comparados com monocristais de diamantes crescidos pelo método APAT e com o diamante natural, é a capacidade de recobrimento ou crescimento de filmes auto-sustentados com uma grande área [1]. Outra característica é a possibilidade de crescer o filme em diferentes substratos. Como resultado, pode-se expandir as possibilidades de aplicações científicas e tecnológicas do diamante, combinando suas propriedades ímpares com as propriedades de substratos adequados. Dentre as aplicações tecnológicas, encontram-se: (1) dispositivos eletrônicos, fazendo uso do fato do diamante ser um isolante elétrico e um excelente condutor térmico; (2) dispositivos óticos, fazendo uso da transparência do diamante na região do visível e ultravioleta; (3) dispositivos mecânicos, fazendo uso da extrema dureza do diamante, aliada à inércia química e ao baixíssimo coeficiente de atrito.

A técnica de deposição de filmes de diamante via CVD consiste, essencialmente, na deposição de espécies gasosas quimicamente ativadas sobre um substrato. A ativação do material de partida pode ser feita através de um filamento aquecido, de uma tocha de oxi-acetileno, plasma ou descarga elétrica. No caso específico de filmes de diamante, o material de partida geralmente consiste em uma mistura de hidrogênio com um gás contendo carbono, tipicamente, a participação de carbono é de uma taxa de 1%.

O substrato desempenha um papel essencial, pois é sobre ele que o diamante

nucleia e cresce [2, 3]. Convencionalmente o substrato utilizado é o silício na forma de uma bolacha cristalina polida na qual é possível atingir altas taxas de crescimento em determinadas condições de deposição e pré-tratamentos adequados [4]. O filme de diamante adere fortemente ao substrato de silício e, para a produção de filmes auto-sustentados, é necessário remover o silício através de um ataque químico com ácidos. Ainda que o processo de deposição em silício seja bem conhecido e estabelecido, ele apresenta algumas desvantagens como: a nucleação de diamante é extremamente baixa, sendo indispensável o pré-tratamento com abrasivo diamantado; para produção de filmes auto-sustentados, como o diamante adere ao silício, é necessário removê-lo com ataque ácido, gerando resíduos químicos poluentes; o silício é muito duro e difícil de usinar, limitando a conformabilidade do substrato. No caso do Brasil, em particular, o custo do silício é elevado pois o material é importado.

O Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da UFRGS foi pioneiro, no Brasil, na implantação da técnica de deposição de diamante CVD. Foi realizado um estudo extensivo sobre a deposição no substrato tradicional de Si na década de 90, que resultou em uma tese de doutorado [5], e em artigos publicados [6]. Em paralelo a equipe do LAPMA desenvolveu, nesta mesma época, tecnologia para produção de peças sinterizadas de cerâmicas avançadas com excelente qualidade [7]. Neste contexto, durante o trabalho de Mestrado [8], foi realizado um estudos exploratório sobre a deposição de diamante CVD em uma série de substratos cerâmicos produzidos no LAPMA, com o objetivo de identificar um material que pudesse substituir o substrato de silício com vantagens. Dentre os materiais estudados, os resultados obtidos com substrato de zircônia parcialmente estabilizada foram excelentes. Além de não aderir ao substrato de zircônia parcialmente estabilizada o filme apresentava alto grau de cristalinidade e a densidade de nucleação era elevada, mesmo sem nenhum pré-tratamento da superfície do substrato.

Na literatura há poucos trabalhos referindo a deposição de diamante CVD em zircônia. Corat e colaboradores [9] observaram uma alta densidade de nucleação em substratos de zircônia dopada com ceria. Lindlbauer e colaboradores [10] realizaram um estudo sobre a deposição de diamante em materiais cerâmicos, como  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , SiC, SiAlON e  $SiO_2$ . O objetivo desse trabalho era o recobrir os substrato com filmes de diamante com boa aderência. Kanetkar e colaboradores [11] depositaram filmes de diamante CVD sobre um substrato de silício previamente recoberto com filme fino de zircônia (1500Å de espessura), com o objetivo de aumentar a densidade de nucleação sobre silício. Em nenhum destes trabalhos,

entretanto, foi estudado o processo de nucleação do diamante na zircônia.

O objetivo do presente trabalho é entender o processo de deposição de diamante na zircônia parcialmente estabilizada, sendo de particular interesse os mecanismos responsáveis pela falta de aderência do filme de diamante a este substrato e pela alta cristalinidade do filme. A experiência prévia com o substrato de Si e com os diversos substratos cerâmicos investigados no trabalho de Mestrado permitiu a realização do estudo comparativo que ressaltou as interessantes peculiaridades do substrato de zircônia parcialmente estabilizada. Além das qualidades do filme depositado, este substrato pode ser reutilizado, não sendo necessário o uso de ácidos para a remoção do mesmo, como no caso do silício. Os resultados deste trabalho deram origem a um depósito de patente junto ao INPI [12], um artigo publicado [13], e diversas participações em conferências.

Esse trabalho está organizado da seguinte forma: no segundo capítulo é apresentada a técnica de deposição química a partir da fase vapor; o terceiro capítulo contém uma descrição sobre as características da zircônia e materiais relacionados; o quarto capítulo contém as técnicas analíticas utilizadas; no capítulo cinco são apresentados os resultados obtidos; no sexto capítulo é descrito o modelo proposto a partir da análise dos resultados experimentais e dados termodinâmicos relacionados às reações químicas envolvidas no processo. E, no capítulo sete, são apresentadas as conclusões e as perspectivas para trabalhos futuros. O apêndice A contém dados comparativos sobre a deposição em zircônia e silício e espectros Raman de filmes de diamante crescidos em substratos de ZrC e Si.

## Capítulo 2

# A Técnica de Deposição Química a Partir do Vapor

A técnica de deposição química a partir da fase vapor é usada para produção de filmes de diamante e consiste em dissociar um gás formando um novo composto sobre um substrato a partir dos gases dissociados. Este novo composto tem características diferentes do gás de origem. A produção de filmes de diamante é uma entre as diversas aplicações da técnica CVD [14, 15, 16].

A dissociação dos gases, necessária para o processo de produção do diamante por CVD, geralmente é produzida por uma das três fontes de energia listadas a seguir: (a) filamento aquecido [17], (b) tocha de acetileno [18], e (c) plasma gerado por radiofrequência, descarga por corrente contínua, ou microondas [19]. As características do filme dependem das condições utilizadas no reator CVD e das propriedades do substrato [20].

A composição dos gases contém, em geral, hidrocarbonetos como fonte de carbono (tipicamente 0,5%) e hidrogênio. A inserção de uma grande quantidade de hidrogênio no processo CVD representa um aspecto essencial na utilização da técnica para deposição dos filmes de diamante [5]. Anterior a isso, as taxas de deposição de diamante eram extremamente baixas, da ordem de nanômetros/hora, devido à deposição simultânea de grafite. A presença de hidrogênio em grande concentração no ambiente CVD promove um ataque seletivo ao grafite, favorecendo a nucleação e o crescimento do diamante [21, 22]. Outros gases podem participar do processo: o oxigênio, segundo Liou e colaboradores [23], auxilia na taxa de crescimento do filme e no efeito de limpeza da superfície, privilegiando a fase diamante. A presença de gases como nitrogênio e boro no ambiente CVD é utilizada para promover a dopagem do filme, gerando um diamante semiconductor do tipo n ou p, respectivamente [24, 25, 26].

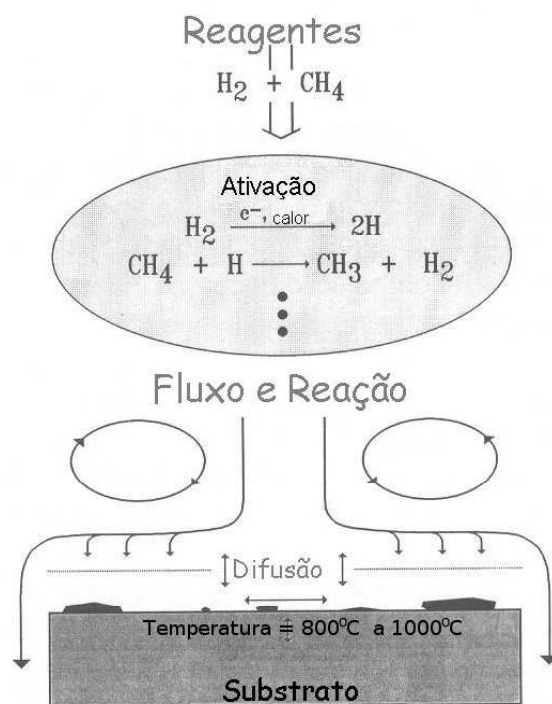


Figura 2.1: *Reação dos gases no interior de um reator CVD de diamante [27].*

A figura 2.1 é baseada na referência [27] e mostra um esquema do que ocorre no interior de um reator CVD para diamante. Os gases, reagentes, são inseridos dentro da câmara e ativados. As espécies químicas formadas dependem do tipo e da quantidade de gás que participa do processo, da temperatura e da pressão no interior do reator. Através de gradientes térmicos, químicos e fluxo mecânico no interior da câmara, essas espécies ativas se direcionam ao substrato, que está à temperatura de 800°C a 1000°C, e dão origem ao carbono depositado como diamante sobre um substrato. A taxa de nucleação e a aderência ao substrato dependem fortemente da interação dessas espécies com a superfície do substrato.

Segundo Fritzen [5] foi a partir do trabalho de Matsumoto em 1982 (que descreveu uma publicação detalhada sobre a deposição dos filmes de diamante sobre diferentes substratos) que a técnica de deposição de filmes de diamante CVD foi disseminada em vários laboratórios de pesquisa. No Brasil, a técnica de deposição de filmes de diamante em alta temperatura e baixa pressão foi introduzida de forma pioneira no LAPMA, pela técnica de filamento aquecido. Inicialmente foram reproduzidos experimentos já consagrados na literatura, e posteriormente, diversos resultados originais foram obtidos. Os primeiros resultados do grupo de pesquisa do LAPMA foram apresentados no MICROMAT em 1990. Resultados

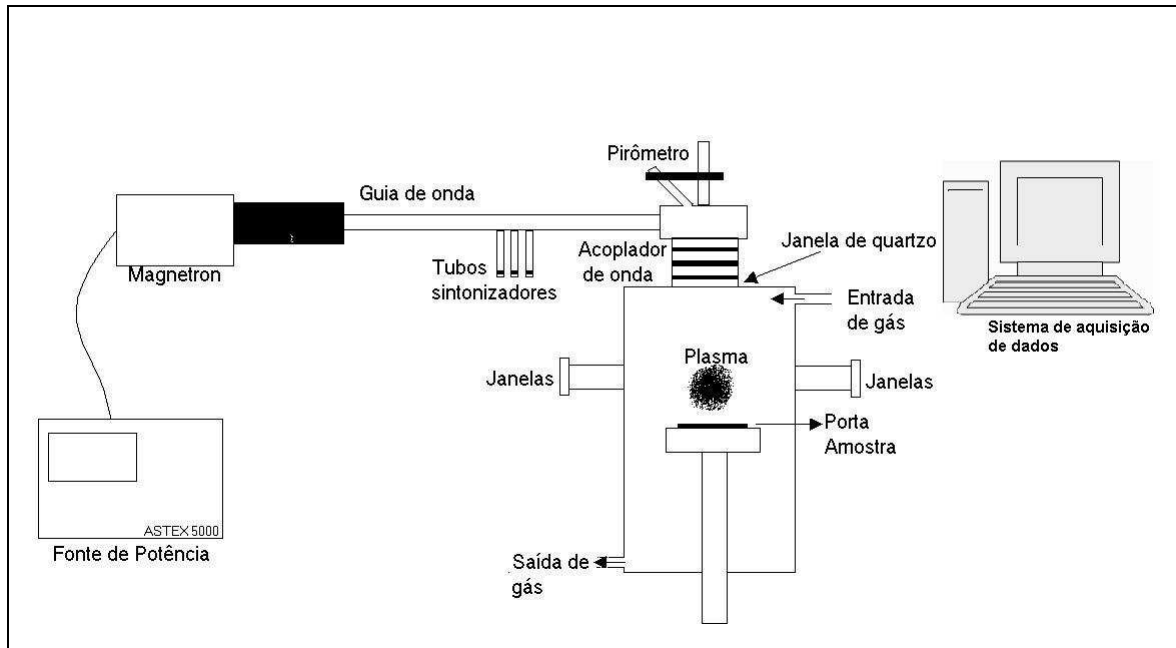


Figura 2.2: *Esquema do equipamento MWCVD.*

subseqüentes foram temas de diversas publicações e apresentações [5].

A seção a seguir descreve especificamente as características técnicas do equipamento e as condições de deposição utilizados nesse trabalho.

## 2.1 Equipamento de Deposição Química a Vapor com Plasma Ativado Por Microondas

Neste trabalho utilizou-se um equipamento de deposição a plasma gerado por microondas (MWCVD - *microwave chemical vapor deposition*). O reator de deposição química a vapor é um equipamento comercial da ASTEX, modelo AX5400, *Plasma Deposition Source*, desenvolvido especialmente para deposição de filmes de diamante. O equipamento trabalha a uma freqüência de 2,45 GHz e potência máxima de 5,0 kW. O substrato pode ter um diâmetro máximo de 5 cm. O fluxo de entrada dos gases é controlado, trabalhando numa pressão de até 120 Torr. Na figura 2.2 há um esquema do equipamento MWCVD.

O processo de formação do plasma ocorre quando a radiação produzida em um magnetron segue por um guia de ondas e entra, através de uma janela de quartzo, na câmara de reação que mantém o gás em fluxo permanente. A energia da microonda é transferida para as moléculas, dissociando o gás e formando o plasma. A geometria da câmara e as condições de deposição são otimizadas para

que o plasma permaneça confinado na região central da cavidade, sobre o substrato usado na deposição do filme.

O plasma pode ser visualizado através de janelas na câmara de reação. O controle do fluxo de entrada e saída de gases na câmara é automático e necessário para garantir a pressão adequada de forma a manter o plasma estável. A temperatura do plasma gerado pode chegar a  $5000^{\circ}\text{C}$ . Todo o sistema é refrigerado por circulação de água na temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$ , inclusive o porta-substrato de molibdênio.

Um pirômetro ótico mede a temperatura do substrato onde é depositado o filme. O pirômetro utilizado, Williamson 9000, trabalha com dois comprimentos de onda muito próximos:  $2,1\mu\text{m}$  e  $2,4\mu\text{m}$  e mede temperaturas no intervalo de  $650^{\circ}\text{C}$  -  $1200^{\circ}\text{C}$ . Nesta região não há nenhuma linha de plasma do gás que interfira na medida da temperatura da superfície do substrato. Os pirômetros que medem dois comprimentos de onda minimizam os erros de medidas quando existem meios que interferem na refletividade da amostra. No caso do MWCVD, isto é particularmente importante pois o ambiente da câmara não é completamente transparente e a emissividade da superfície altera-se à medida que cresce o filme. A base do substrato está em contato com um porta-amostra refrigerado. A temperatura deste porta-amostra é monitorada através de um termopar. Ambas as medidas de temperatura, do pirômetro e do termopar, são coletadas e armazenadas automaticamente em um computador durante todo o processo de deposição.

Durante a deposição, o substrato limpo é colocado dentro da câmara sobre o porta-substrato de molibdênio, em vácuo. Logo a seguir, hidrogênio é introduzido na câmara até que a pressão de 10 Torr seja atingida, quando, então, o plasma é ativado. A pressão de hidrogênio é gradativamente aumentada, juntamente com a potência do plasma. Atingidas as condições de potência e pressão para a deposição, insere-se o gás carbonáceo, neste caso metano. Além disto, foi utilizado oxigênio para aumentar a taxa de deposição [23].

A temperatura do substrato depende da potência do plasma, da pressão da câmara e da condutividade térmica do material utilizado. A faixa de temperatura da superfície do substrato ideal para o crescimento de um filme de diamante é de  $800^{\circ}\text{C}$  -  $1000^{\circ}\text{C}$  [23].

## **2.2 A Nucleação e a Aderência do Filme de Diamante ao Substrato**

O diamante é a fase cristalina do carbono estável em altas pressões, onde os

átomos formam um arranjo tridimensional com ligações do tipo  $sp^3$  entre eles [28]. Nas condições de deposição de diamante por CVD, fora do equilíbrio termodinâmico, as espécies gasosas são dissociadas pelo ambiente de temperatura elevada. Neste caso, os átomos de carbono podem formar ligações do tipo  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , bem como se ligarem ao hidrogênio atômico disponível em abundância no ambiente CVD. Trata-se de um processo dinâmico e complexo, ainda não completamente compreendido, que resulta na nucleação de grãos de diamante nas condições adequadas de deposição [27].

O processo de deposição dos filmes de diamante apresenta dois estágios: o da nucleação (primeira etapa) e o do crescimento do filme propriamente dito (segunda etapa). Durante a nucleação, surgem os primeiros grãos de diamante. Estes grãos crescem com a contínua adição de átomos de carbono do ambiente e acabam coalescendo. A partir daí, o filme cresce em espessura.

Apesar do processo de nucleação do diamante CVD ainda não estar completamente entendido [4], sabe-se que ele depende da composição inicial da mistura de gases no processo, da estrutura e da temperatura do substrato [29], e é influenciado pela topografia inicial do substrato [6], bem como pela existência de sementes de diamante incorporadas através do riscamento da superfície com abrasivos diamantados [30, 31]. As propriedades óticas, mecânicas e elétricas do filme de diamante estão diretamente correlacionadas aos estágios iniciais da nucleação.

É a partir do surgimento de núcleos, com tamanho acima do tamanho crítico, para o qual a probabilidade de crescer seja um pouco maior que a de ser absorvido, que tem início o processo de nucleação do diamante. Há concorrência entre a formação de diferentes fases durante o processo de deposição, como grafite, diamante, carbono amorfo e reações com o substrato, cada uma com uma determinada energia livre de Gibbs [19]. A presença de hidrogênio atômico no ambiente à alta temperatura influencia o processo de crescimento dos núcleos, favorecendo a fase diamante [21].

Um dos modelos mais simples para os estágios iniciais da nucleação consiste na teoria clássica da nucleação [32], enquanto outros modelos tentam adaptar fatos observados experimentalmente com modelamentos teóricos [23, 33].

A aderência é outro fator importante no estudo do crescimento dos filmes de diamante pelo método CVD. Dependendo do tipo de aplicação, é necessário que o filme fique bem aderido ao substrato, como, por exemplo, na deposição de diamante para recobrimento em ferramentas de corte [34, 35]. Para outros tipos de aplicações, entretanto, é conveniente dispor de filmes auto-sustentados de diamante, como para janelas ou substratos dissipadores de energia térmica [33]. A



aderência do filme ao substrato pode, portanto, ser o objetivo e, neste caso, deve se levar em consideração a compatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica entre o substrato e o filme já que o processo de deposição ocorre em altas temperaturas. Por outro lado, quando o interesse é a produção de filmes auto-sustentados, a aderência ao substrato não é desejável. A busca por diferentes substratos, que satisfaçam a estas duas necessidades, é de interesse para as aplicações tecnológicas dos filmes de diamante.

A seguir serão discutidos alguns dos modelos encontrados na literatura para explicar a nucleação e o crescimento de filmes de diamante. Também serão discutidos aspectos relativos à aderência do filme em diferentes substratos.

## 2.3 Nucleação

Modelos relativos à nucleação referem-se ao surgimento dos grãos do diamante a partir do substrato. Neste caso é importante entender o que ocorre na interface filme/substrato. Lux e Haubner, em seu trabalho sobre deposição de filmes de diamante em ferramentas [36], discutem a influência do substrato na nucleação e no crescimento dos filmes de diamante. Segundo os autores, cada substrato reage de forma particular com o ambiente do CVD. O hidrogênio atômico e molecular e as espécies carbonáceas causam reações, especialmente em cerâmicas, modificam superfícies metálicas e retardam a nucleação do diamante, o crescimento e a coalescência do filme.

De acordo com Lux e Haubner [36], em materiais cerâmicos, cálculos termodinâmicos e experimentos mostraram que as superfícies dos substratos, como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc., podem ser transformadas pelo hidrogênio ou carbono, em metais, hidretos ou carbonetos. A nucleação do diamante ocorre somente depois que uma camada estável seja formada sobre estas cerâmicas. Em metais puros, há dissolução de carbono e, geralmente, a formação de carbonetos na superfície (figura 2.3, adaptada da referência [36]).

Com relação às propriedades de nucleação, os autores classificam os materiais em dois tipos: aqueles que formam carbonetos, e os que dissolvem carbono. Entre os que formam carbonetos estão os metais refratários (Ti, Zr, Hf/V, Nb, Ta/Cr, Mo, W), e o processo ocorre na presença de carbono, pois os carbonetos têm alta estabilidade e baixa solubilidade de carbono. A taxa de crescimento dos filmes é influenciada, principalmente, pela temperatura do substrato, pela concentração de carbono, e pelo coeficiente de difusão de carbono no carboneto. Naqueles em

que não há formação de carbonetos estáveis (Fe, Co, Ni, Pt, por exemplo) o que ocorre, segundo Lux e Haubner [36], é a dissolução de carbono até que o substrato esteja completamente saturado. O tempo necessário para que esta saturação ocorra depende da espessura do substrato. A dissolução pode atrasar a nucleação do diamante e a saturação do substrato deve ocorrer antes que núcleos estáveis de diamante sejam formados.

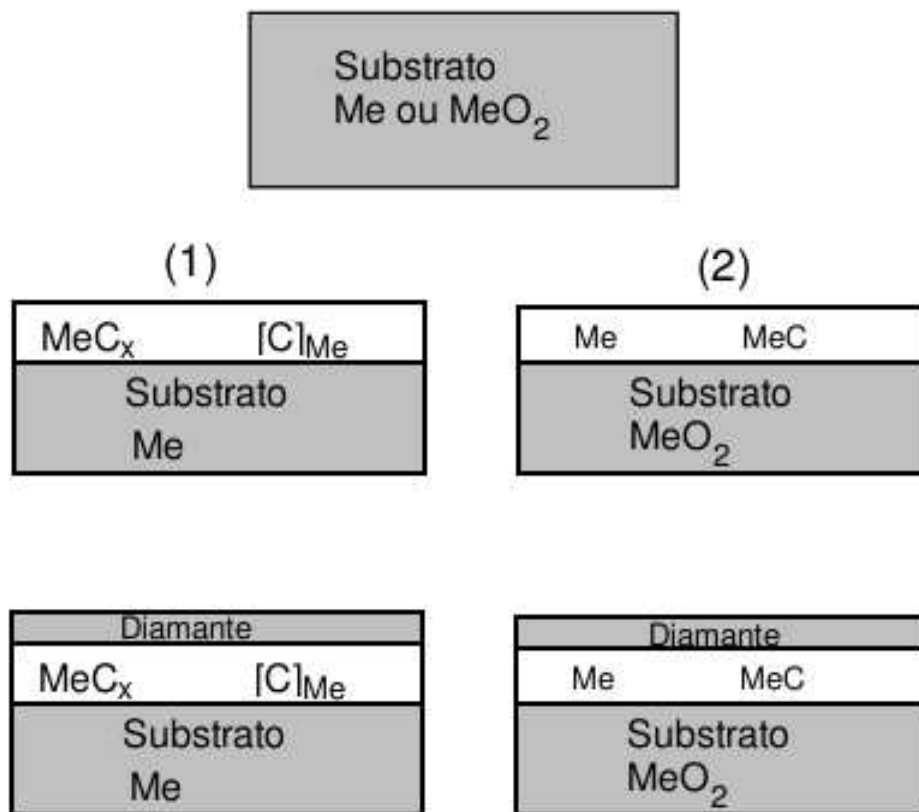
O substrato ideal para crescer um filme de diamante com boa aderência, segundo Lux e Haubner [36], deve ter: uma baixa pressão de vapor, ser capaz de dissolver o carbono, ter reatividade com o hidrogênio e o carbono, formar uma camada estável na interface substrato/filme e ter coeficiente de expansão térmica semelhante ao do filme de diamante. A figura 2.3 mostra as possíveis reações do filme com o substrato. A reação com os gases pode resultar em formação de carboneto, ou dissolução do carbono no metal, redução do óxido metálico, evaporação do substrato, dependendo da temperatura, ou difusão contínua dos gases no interior do substrato, e ainda, nucleação e crescimento dos cristais [36].

Outros autores observam a formação de uma camada intermediária entre o substrato e o filme de diamante quando o substrato não é o próprio diamante. Esta camada pode ser de carbono amorfo, carbonetos metálicos ou grafite, dependendo da composição do substrato [37, 38]. Ela seria formada durante o processo de incubação, como consequência da interação química entre as espécies ativas do processo e a superfície do substrato, o qual está em alta temperatura. Neste caso, estas camadas intermediárias serviriam de sítios nucleadores para o diamante.

A nucleação dos filmes pode ser induzida em uma etapa anterior à deposição. Muitos trabalhos vêm sendo realizados no sentido de acelerar esse processo. Um dos mecanismos consiste em inserir mecanicamente grãos de diamante sobre o substrato a partir dos quais o filme cresceria. Outra alternativa, proposta por Terniak e Dua [39, 40], consiste em implantar grãos de diamante no substrato a partir de um banho ultrassônico em solução contendo partículas metálicas grandes, como Ti e Zr, e grãos de diamante. Estas partículas metálicas ao colidirem com o substrato, implantariam os grãos de diamante, aumentando a taxa de nucleação significativamente.

Alguns pesquisadores [40] sugerem que o aumento na taxa de nucleação seja consequência da formação de sítios altamente reativos, oriundos do impacto das grandes partículas e da inclusão dos grãos de diamante. Outros sugerem a formação de intercamadas de carbonetos estáveis.

Vários modelos sobre a nucleação de diamante em diferentes substratos são encontrados na literatura [5, 6, 41, 42, 43, 44]. O processo depende da natureza



<p>1) Reações entre metais (Me) e gases presentes no CVD (C, H<sub>2</sub>, H<sup>o</sup>)</p> <p>Me → MeC<sub>x</sub> - formação de carboneto</p> <p>Me → [C]<sub>Me</sub> - dissolução do carbono no metal</p>	<p>2) Reações entre óxidos metálicos (MeO<sub>2</sub>) e gases presentes no CVD (C, H<sub>2</sub>, H<sup>o</sup>)</p> <p>MeO<sub>2</sub> → Me - redução para o metal</p> <p>MeO<sub>2</sub> → MeC - formação de carboneto</p>
--	---

Figura 2.3: Esquema de formação de intercaminadas e possíveis reações entre os gases do ambiente CVD com os substratos (metálicos ou óxidos) segundo Haubner e Lux [36].

do substrato e das condições de deposição. O objetivo do presente trabalho é investigar especificamente a ZrO<sub>2</sub> PE.

## 2.4 Aderência

Durante o processo de deposição do filme de diamante, o substrato está submetido a um gradiente térmico, uma vez que a superfície em contato com o plasma pode atingir temperaturas da ordem de 1000°C, enquanto a superfície em contato com o porta-amostra refrigerado, atinge tipicamente 200°C. O filme cresce na superfície que está em alta temperatura e, quando fortemente aderido, pode estar sujeito a tensões provocadas pela diferença de coeficiente de expansão térmica entre filme e substrato durante o resfriamento do conjunto.

A figura 2.4 [45] mostra uma relação entre a temperatura do substrato e o correspondente coeficiente de expansão térmica para diferentes substratos cerâmicos. A linha correspondente à condição de minimização de tensão interna no filme. A região acima da linha corresponde ao crescimento de filmes aderidos com tensão interna do tipo compressiva. A região abaixo da linha corresponde ao crescimento de filmes com tensão interna do tipo trativa. Observa-se que os materiais com alto coeficiente de expansão térmica não são indicados para a deposição de filmes aderidos pois a temperatura ideal para evitar a tensão interna no filme está abaixo da adequada para a nucleação e crescimento do diamante. Por outro lado, materiais como SiO<sub>2</sub> e BN, com baixos valores do coeficiente de expansão térmica, implicariam em temperaturas muito elevadas para produção de filmes sem tensão interna, o que também não é indicado.

A ZrO<sub>2</sub> apresenta um elevado coeficiente de expansão térmica,  $7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , o que implicaria na deposição de um filme altamente tensionado, sob compressão, caso permanecesse aderido ao substrato. Lucchese [8] realizou deposição em ZrC, que possui um coeficiente de expansão térmica menor que o da zircônia, ( $4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ), e mais próximo ao do diamante CVD que é  $1,38 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ . Neste caso o filme fica aderido ao substrato com uma pequena tensão interna do tipo compressiva (figura A.2 do apêndice A).

Além do coeficiente de expansão térmica, a interação do plasma reativo com a superfície do substrato, formando uma camada intermediária entre o filme e o substrato, durante o processo CVD, também influencia a aderência do filme à superfície. No caso do convencional substrato de silício, por exemplo, a formação de uma camada de SiC na interface seria a responsável pela forte aderência do filme [4]. No substrato de nióbio, por outro lado, a formação de hidretos na interface

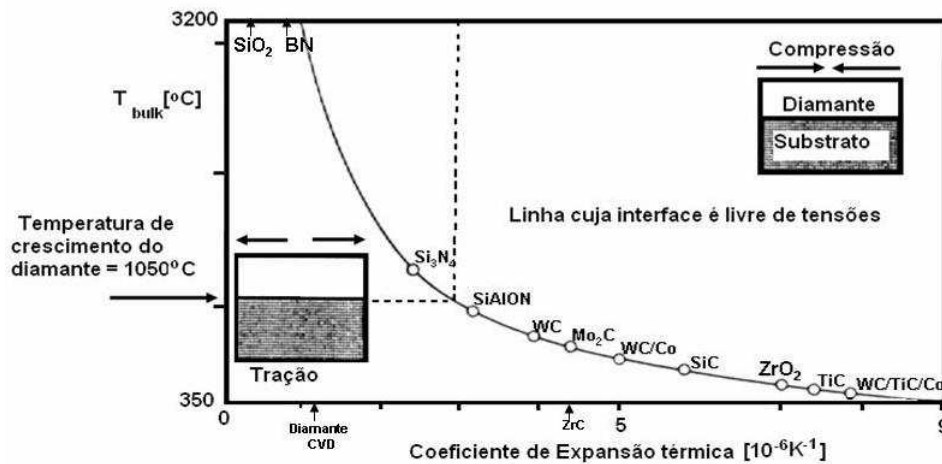


Figura 2.4: Influência da temperatura e do coeficiente de expansão térmica no estresse interfacial [45].

seria responsável pelo descolamento do filme, uma vez que os hidretos são frágeis e romperiam durante o resfriamento do sistema [46].

## 2.5 Crescimento

O processo de crescimento dos filmes de diamante ocorre em duas etapas: o crescimento das partículas oriundas da nucleação e o crescimento dos filmes propriamente ditos. Inicialmente as partículas aumentam de tamanho pela incorporação de átomos adicionais de carbono, até, eventualmente, se tocarem e cobrirem a superfície. Esta etapa é chamada de coalescência. Depois disto ocorre o processo de crescimento do filme. Como cada plano cristalográfico do diamante tem uma taxa de crescimento diferente, a superfície do filme apresenta hábitos cristalinos distintos, que dependem da concentração de carbono no plasma e da temperatura do substrato [5, 20].

# Capítulo 3

## A Zircônia

A zircônia possui características mecânicas, térmicas e elétricas que fazem com que o campo de aplicações desta cerâmica seja bastante abrangente. Este material é estudado desde 1892, com a descoberta da badeleita (mineral cuja composição é 80 - 90% de  $ZrO_2$ ) no Brasil [50]. Atualmente, vem sendo produzido sinteticamente para uso em diversas aplicações, tais como: peças cerâmicas de alta resistência mecânica e tenacidade [49], sensores de oxigênio [48, 51] e células de combustível [50]. Além disso, a zircônia na fase cúbica tem um alto índice de refração, semelhante ao do diamante e, por isto, é usada na fabricação de jóias [50].

A seguir serão apresentadas algumas das propriedades da zircônia, tanto na fase pura quanto estabilizada, que são importantes no uso deste material como substrato para deposição de filmes de diamante.

### 3.1 Propriedades da Zircônia

#### 3.1.1 Fases Cristalinas

A fase estável da zircônia pura até  $1170^\circ\text{C}$  é a monoclinica. A fase tetragonal ocorre no intervalo de temperatura entre  $1170^\circ\text{C}$  e  $2370^\circ\text{C}$  (cada átomo de zircônio tem oito átomos de oxigênios como vizinhos, quatro a uma distância de  $0,2445\text{nm}$  e outros quatro a uma distância de  $0,2065\text{nm}$ ). A fase cúbica, estável na faixa de temperatura de  $2370^\circ\text{C}$  até o ponto de fusão,  $2680^\circ\text{C}$ , tem estrutura cristalina do tipo fluorita em que cada átomo de zircônio é coordenado por oito oxigênios equidistantes e cada átomo de oxigênio é tetraedricamente coordenado por quatro átomos de zircônio [50]. A figura 3.1 apresenta as três estruturas da zircônia e a tabela 3.1, o parâmetro de rede de cada uma das fases.

A zircônia, apesar de ser um material refratário, é muito suscetível a trincas

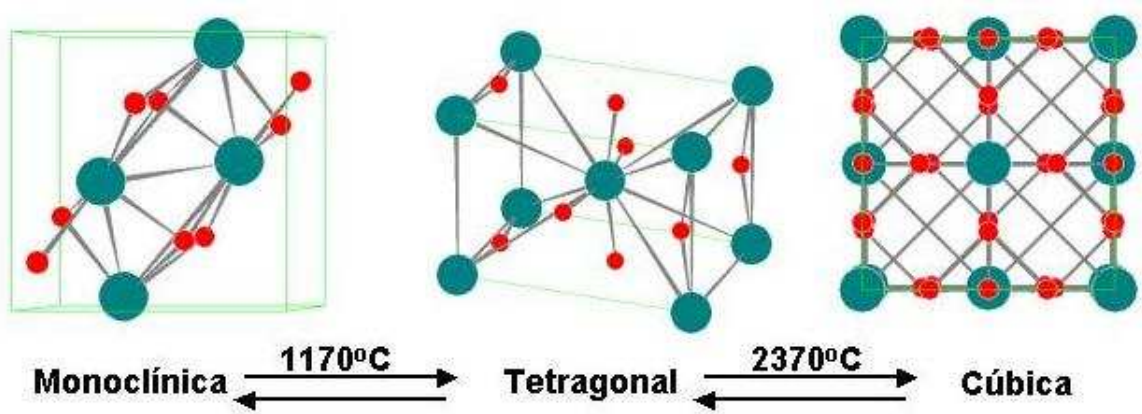


Figura 3.1: Fases cristalinas da zircônia pura (os círculos maiores representam os átomos de Zr, e os círculos menores, os átomos de O).

Estrutura Cristalina	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica
Parâmetro de Rede em Å	a=5,156 b=5,191 c=5,304 $\beta = 98.9^{\circ}$	a=5,094 c=5,177	a=5,124

Tabela 3.1: Tabela com os parâmetros de rede e as estruturas cristalinas da zircônia [49].

quando submetida a tratamentos térmicos, em função da fase monoclinica, de baixa temperatura, ter, excepcionalmente, um volume maior que os das fases de alta temperatura, cúbica e tetragonal. Como consequência, este material não é indicado para aplicações envolvendo altas temperaturas.

Entretanto, é possível reter metaestavelmente as fases de alta temperatura através de aditivos cerâmicos como: magnésia (MgO), cálcia (CaO) ou ítria ( $Y_2O_3$ ) [50]. Os íons metálicos destes óxidos na solução sólida com a zircônia ocupam sítios do  $Zr^{+4}$  de forma substitucional, estabilizando as fases cúbica ou tetragonal, dependendo da concentração, à temperatura ambiente. Devido à diferença nas valências destes íons ( $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Y^{+3}$ ,  $Zr^{+4}$ ), vacâncias de oxigênio são geradas na matriz de zircônia, necessárias para o balanço de cargas elétricas. Especificamente, neste trabalho, os exemplos e modelos serão relacionados à zircônia estabilizada com ítria pois ela foi o objeto de estudo dessa tese.

Quando a concentração de aditivos é elevada (para ítria acima de 5%), a zircônia fica totalmente estabilizada na fase cúbica ( $ZrO_2$  TE). Para concentrações mais baixas, ilhas de zircônia tetragonal permanecem retidas na matriz cúbica. Neste caso a zircônia é parcialmente estabilizada ( $ZrO_2$  PE) e apresenta um aumento de tenacidade associado às ilhas tetragonais. A tensão local na extremidade de uma trinca induz a transformação martensítica da ilha tetragonal em monoclinica, com um consequente aumento de volume. Esse, por sua vez, retém a propagação da trinca, evitando a ruptura catastrófica [49]. Esta propriedade permite aplicações da  $ZrO_2$ PE em ambientes onde ela pode sofrer grandes variações térmicas [50].

A figura 3.2 mostra o diagrama de fases da zircônia estabilizada com ítria em função da temperatura [47].

### 3.1.2 Condutividade Iônica

A retenção das fases metaestáveis a partir da incorporação de dopantes gera um desbalanço na rede de oxigênio da zircônia e, por isto, quando estabilizada a zircônia é um condutor superiônico de oxigênio, ou seja, ela pode transportar íons de oxigênio com alta mobilidade. Devido ao grande número de aplicações da zircônia como condutor iônico, existem muitos estudos que caracterizam esta propriedade [52, 53, 54].

Diversas aplicações para a zircônia utilizam este material na forma sinterizada, ou seja, produzido a partir da compactação do pó cerâmico em altas temperaturas. A condutividade iônica da zircônia é influenciada pelo tamanho de grão, pelo tamanho e número de poros, quantidade de impurezas e tipos de defeitos.

Filal e colaboradores [55] determinaram a variação da condutividade iônica



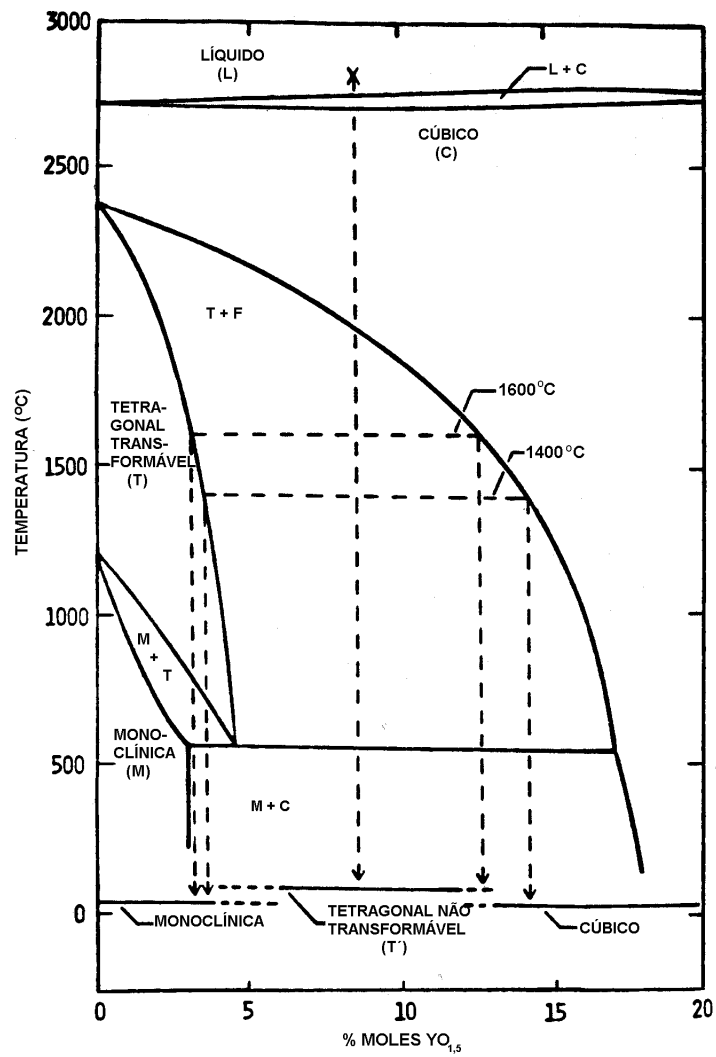


Figura 3.2: Diagrama de fases da zircônia estabilizada com ítria [47].

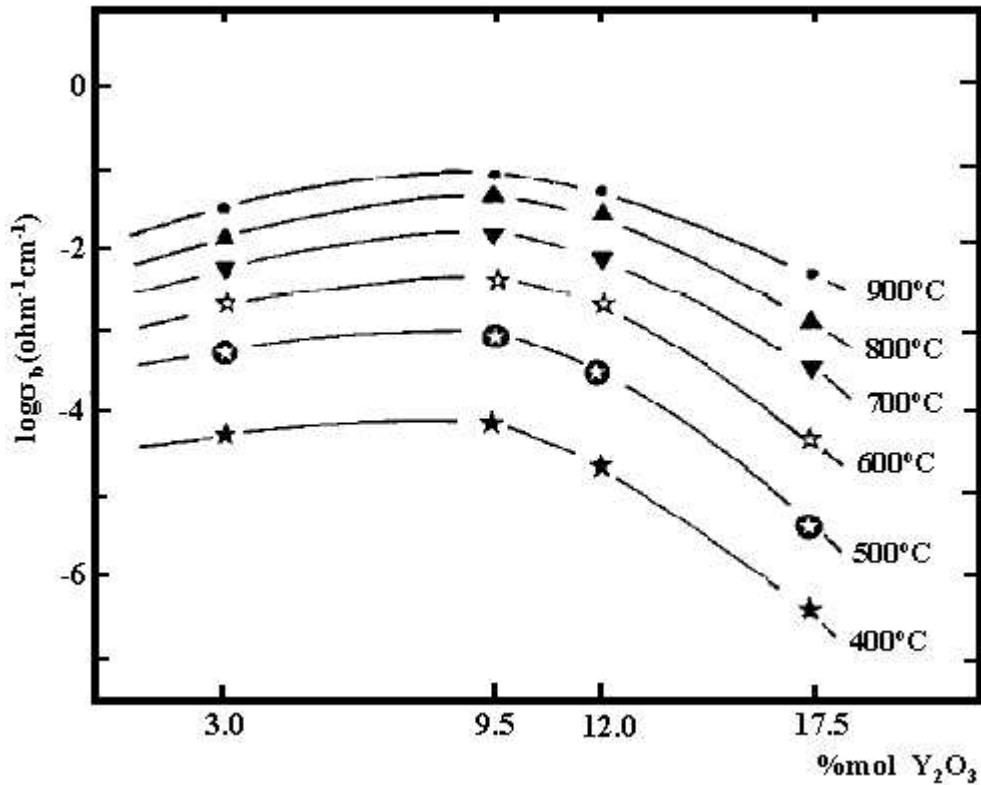


Figura 3.3: Condutividade iônica da ZrO<sub>2</sub> em função da concentração de ítria para diferentes temperaturas [55].

da zircônia (monocristal) em função da temperatura e da concentração de ítria, conforme mostra a figura 3.3.

Observa-se um aumento da condutividade iônica em função da temperatura e um máximo em 9,5% de concentração de ítria, independentemente da temperatura. Este efeito também é observado por outros autores [52]. Segundo Bucko [56], este efeito ocorre quando há completa estabilização da estrutura cúbica da zircônia parcialmente estabilizada mesmo que o número de vacâncias continue aumentando em função da concentração de ítria. Algumas hipóteses para explicar este efeito estão relacionadas à interação entre vacâncias, à formação de aglomerados de vacâncias, ao ordenamento de vacâncias e à formação de uma segunda fase.

Outro fator importante é a energia de ativação na zircônia para o transporte iônico, ou seja, a energia necessária para que haja o transporte de átomos de oxigênio na zircônia. Filal e colaboradores [55] obtêm valores diferentes dependendo da concentração de ítria e da temperatura. Para porcentagens de ítria menores que 3% e maiores que 17,5% a energia de ativação é constante (0.90 eV e 1.42eV, res-

pectivamente) em todo o intervalo de temperatura de 250°C - 1200°C. Segundo os autores [55], estas diferenças ocorrem devido ao aumento da quantidade de defeitos complexos quando se acrescenta uma quantidade maior de defeitos individuais. Para altas concentrações de dopantes (17,5%), a quantidade de vacâncias de oxigênio e de íons de ítrio,  $Y^{+3}$ , em sítios de zircônio é alta o suficiente para gerar pares dopante-vacância, e a energia de ativação acaba sendo constante. Para o caso da baixa concentração de ítrio, o número de vacâncias não é grande suficiente para que a concentração de defeitos complexos seja significativa e, assim, a energia de ativação acaba sendo constante no intervalo de temperatura 250°C - 1200°C. Para zircônias dopadas com 9,5% e 12% em mol de ítria, a energia de ativação depende da temperatura: para temperaturas menores que 560°C as energias são 0,89eV e 1,08eV, respectivamente, e para valores de temperatura maiores que 560°C as energias são 1,11eV e 1,26eV, respectivamente [55].

Outro fator relevante da difusão iônica na zircônia é o tamanho de grão, que é consequência direta do processo de preparação do sinterizado. Estudos mostram que a condutividade iônica diminui com o aumento do tamanho de grão do sinterizado de zircônia [57]. Fatores como a contaminação do contorno de grão, podem influenciar negativamente a difusão de oxigênio pela zircônia [58].

Um exemplo da utilização da zircônia como condutor de oxigênio é em um dispositivo para fazer polimento de filmes de diamante, conforme descrito na patente de Cuomo e Yehoda [59]. O dispositivo consta de uma placa de zircônia estabilizada com ítria, monocristalina, sobre a qual está o filme de diamante a ser polido. Uma diferença de potencial é aplicada ao conjunto, direcionando o fluxo de íons de oxigênio através da placa de zircônia, em direção à interface com o filme. Para acelerar o processo, o conjunto pode ser aquecido. O polimento aconteceria por ataque químico seletivo do oxigênio na superfície do filme em contato com a zircônia. Os prováveis produtos da reação seriam  $CO_2$ , com uma energia de reação de -93,4kcal/mol, ou  $CO$ , com uma energia de -32,8kcal/mol.

Neste trabalho, o substrato de zircônia parcialmente estabilizada com ítria será exposto ao ambiente altamente reativo do CVD contendo espécies ativas como hidrogênio e oxigênio, e produtos da decomposição do metano. A seguir, serão discutidos alguns aspectos do efeito da difusão destes átomos na zircônia.

### 3.1.3 Metano em Zircônia

A zircônia vem sendo estudada como um material catalisador de reações devido à sua característica de seletividade em relação ao  $CO$  e  $H_2$  na presença de oxigênio molecular e também devido à sua estabilidade térmica. Mims [60] estudou a reação

intermediária de metano puro com zircônia parcialmente estabilizada com 14% em mol de CaO na faixa de temperatura 450°C a 700°C. O que o autor observa são três regimes de reações sequenciais no tempo: primeiramente os resultados são similares ao que ocorre em reações onde há mistura de oxigênio-metano. Após isto a reatividade do material aumenta consideravelmente, e observa-se que há um grande consumo de oxigênio da zircônia. O metano continua, então, reagindo com a superfície depositando materiais carbonáceos e formando carbonetos, os quais podem ser removidos via re-oxidação. As reações são reprodutíveis. Os produtos observados da reação são: CO, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. O autor chama a atenção para o escurecimento da superfície da zircônia e denomina esta condição de “estado ativado”.

Em outro trabalho, Zhu e colaboradores [61] estudaram a ativação de metano e oxigênio em zircônia parcialmente estabilizada com ítria para oxidação parcial de metano, com o objetivo de utilizar a zircônia como um catalisador. O que os autores observaram é que o metano é seletivamente oxidado pelo oxigênio presente. A 900°C cerca de 8 a 14% do oxigênio da superfície da zircônia e da zircônia parcialmente estabilizada com ítria podem ser extraídos pela ação do metano. Após a extração do oxigênio da superfície formam-se vacâncias desse íon em ambos materiais e em ambos ocorre a reposição do oxigênio por difusão do interior da zircônia, porém, esta reposição é muito mais rápida na zircônia parcialmente estabilizada com ítria devido à existência de vacâncias de oxigênio na sua estrutura. Os produtos encontrados da reação do metano com a zircônia foram: CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

### 3.1.4 Carboneto de Zircônio

Como será visto no capítulo 5, os resultados de difração de raio x mostram a formação de carboneto de zircônio a partir da reação entre o plasma e a zircônia no ambiente CVD. Nesta seção serão apresentados alguns detalhes de como esta substância é sintetizada em condições tradicionais, suas características gerais e reação com oxigênio.

O zircônio é um metal de transição do grupo 4 e, como os outros metais desse grupo (Ti, Hf), forma carboneto com características semelhantes: estrutura cúbica simples e coloração cinza metálico. A síntese destes carbonetos é feita através da reação de óxidos metálicos (MO<sub>2</sub>) com carbono a temperaturas acima de 950°C. É um processo gradual que envolve a redução do óxido até a completa formação do carboneto. Este processo é promovido pelo hidrogênio, que começa a reagir com o carbono à 900°C [62].

O carboneto de zircônio é um tipo de material cerâmico resistente, duro e contém elétrons de condução, diferente de outros materiais cerâmicos cuja condutividade elétrica é de origem iônica. Por isto ele é considerado uma “cerâmica metálica”. O carboneto de zircônio, assim como os outros carbonetos dos metais de transição (*transition metal carbides* - TMC's) tem atraído um grande interesse pois combina propriedades tais como: extrema dureza, alto ponto de fusão, baixa difusão de metal e carbono, pequena variação de resistividade em altas temperaturas, baixa eletromigração e alta resistência à corrosão [63]. Algumas características físicas do carboneto de zircônio são: estrutura cúbica com parâmetro de rede de 4,698 Å e condutividade térmica de 21W/m°C.

Kitaoka e colaboradores [64] investigaram o processo de oxidação de carboneto de zircônio colocando-o em um ambiente com oxigênio e aquecendo-o à 1000°C. Constataram a formação de uma substância simples que foi caracterizada como um sub-óxido de zircônio bem ordenado [65].

Estes mesmos autores investigaram, também, o processo de absorção de água em uma superfície de ZrC e em uma superfície oxidada de ZrC [64], à temperatura ambiente. Observaram que ocorre adsorção apenas quando há uma camada ordenada de ZrO na superfície de ZrC. As espécies adsorvidas são radicais hidroxila e oxigênio atômico [65].

# Capítulo 4

## Técnicas Analíticas

As técnicas analíticas utilizadas neste trabalho serviram para caracterizar a superfície do substrato e a interface de crescimento do filme de diamante, assim como algumas propriedades do filme. As superfícies do filme e do substrato foram analisadas em separado pois o filme descola totalmente do substrato após a deposição.

A figura 4.1 esquematiza o alcance, em profundidade aproximada, de cada técnica analítica utilizada. A seguir serão descritas as técnicas empregadas neste trabalho.

### 4.1 Difractometria de Raios x

A difratometria de raios x é um método que auxilia na identificação da estrutura cristalina dos compostos quando há ordem de longo alcance. A difração depende da estrutura cristalina do material e do comprimento de onda da radiação incidente. O método difratométrico empregado é o de difração do pó [66] que utiliza raios x monocromáticos e amostras policristalinas. Basicamente o método consiste na difração de raios x monocromáticos pelos planos cristalinos na amostra. O ângulo de difração da radiação incidente está relacionado com o espaçamento interplanar da amostra de acordo com a Lei de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

onde  $d$  é a distância interplanar,  $\theta$  é o ângulo de difração,  $n$  é o número inteiro correspondente à ordem de difração e  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio x incidente

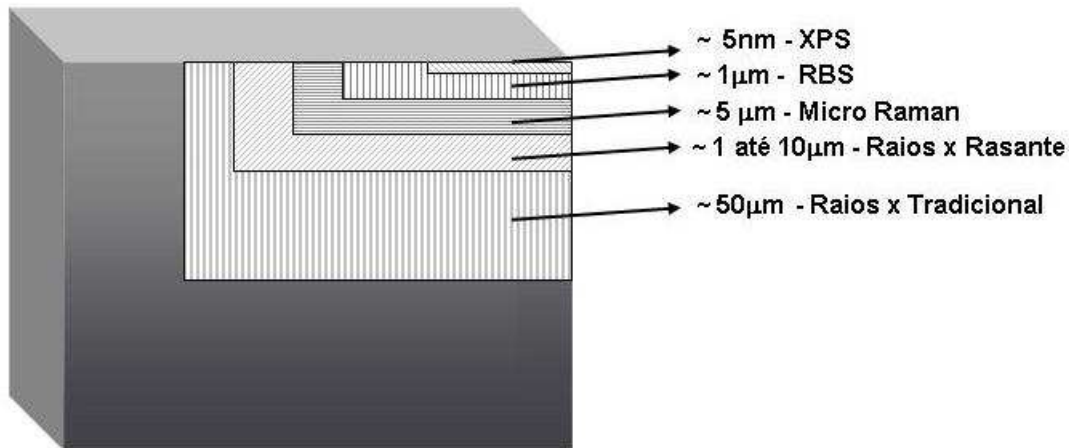


Figura 4.1: *Esquema que relaciona as técnicas utilizadas e o alcance aproximado em relação à superfície.*

[66]. Um esquema da difração pode ser visto na figura 4.2.

A caracterização das amostras por difração de raio x por dispersão angular foi feita utilizando a linha  $K_{\alpha}$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), filtrada com monocromador de grafite. Foram utilizados dois equipamentos para as análises. Com um difratômetro Siemens, *Kristalloflex D500*, com o tubo operando em 35kV e 20mA, foi possível obter medidas na faixa de  $10^{\circ}$  a  $100^{\circ}$  com alcance em profundidade de  $\sim 50\mu\text{m}$  [66]. Esta será denominada difração convencional no presente trabalho.

No difratômetro da Philips, *X'Pert-MRD*, foi possível medir espessuras muito finas das amostras, pois ele possui fendas do tipo Soller dispostas em uma configuração específica que permitem que a incidência do feixe de raios x alcance, de forma paralela, a superfície da amostra, e assim, pode-se obter uma boa estatística para as medidas em ângulo rasante. A figura 4.3 possui um esquema do aparato experimental para realização dessas medidas, com a identificação de  $\varpi$ , o ângulo entre a radiação incidente e a superfície da amostra, e  $2\theta$  o ângulo entre o detector e o raio difratado. Neste trabalho considerou-se o ângulo  $\varpi$  como aquele entre a superfície da amostra e o feixe incidente. Quanto menor o valor de  $\varpi$  mais rasante a medida. Para cada medida,  $\varpi$  foi mantido fixo e o detector (na figura corresponde ao raio x difratado) movimentou-se varrendo todo o intervalo em  $2\theta$ . No caso específico da zircônia,  $\varpi$  foi mantido fixo para  $6^{\circ}$ ,  $3^{\circ}$  e  $0,6^{\circ}$  de forma que as profundidades alcançadas foram  $10\mu\text{m}$ ,  $5\mu\text{m}$  e  $0,1\mu\text{m}$ , respectivamente. Estas medidas são referidas como raios x em ângulo rasante no presente trabalho. As medidas em ângulo rasante foram realizadas no Centro de Microscopia da UFRGS e as análises dos difratogramas foram realizadas com o programa Powder Cell<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Programa disponível em: [www.ccp14.ac.uk](http://www.ccp14.ac.uk)

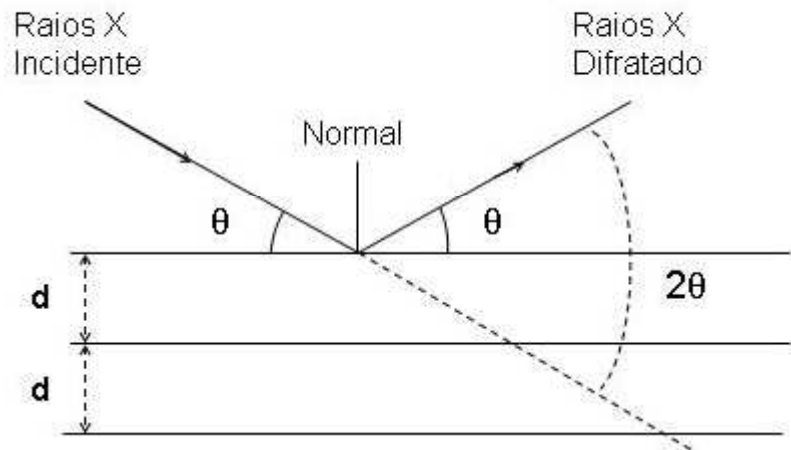


Figura 4.2: *Representação esquemática da difração.*

[67].

## 4.2 Espectroscopias

### 4.2.1 Espectroscopia Raman

O efeito Raman consiste no espalhamento da luz incidente que, após o processo de interação com os átomos do meio espalhador, pode apresentar frequências maiores e menores que a original. Classicamente e de forma simplificada, pode-se visualizar o efeito Raman como sendo a interação do campo elétrico da radiação incidente com os átomos de um meio espalhador, gerando um momento de dipólo induzido nestes átomos. O momento de dipólo induzido oscila com frequências  $\nu_o$ ,  $\nu_o + \nu_k$  e  $\nu_o - \nu_k$ , onde  $\nu_o$  é a frequência da radiação incidente e  $\nu_k$  é a frequência de vibração do átomo. Isto quer dizer que um átomo excitado por um campo elétrico espalha radiação com três frequências, sendo uma igual à da radiação incidente (espalhamento Rayleigh clássico), e as outras duas envolvem as frequências de vibração do átomo e constituem o efeito Raman. Em geral, usa-se luz visível de comprimento de onda conhecido, cuja frequência é muito maior que a das vibrações do átomo. Como a intensidade do efeito é muito baixa, cerca de  $10^{-11}$  vezes menor que a incidente, é importante que o sistema de detecção seja capaz de identificar as linhas do espalhamento Raman frente ao espalhamento Rayleigh. A frequência vibracional é obtida da diferença entre as frequências da radiação incidente e da



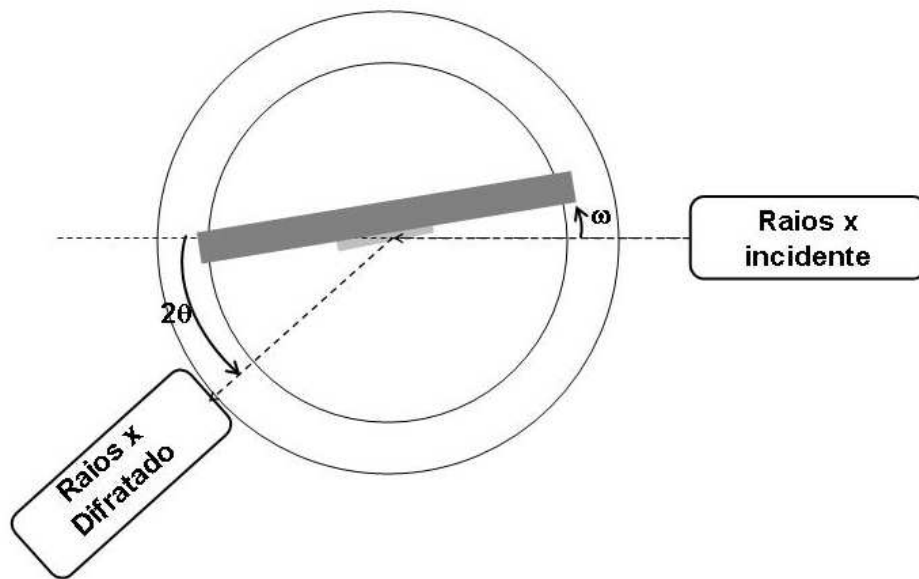


Figura 4.3: *Representação esquemática da difração em ângulo rasante.*

radiação espalhada. Esta é uma maneira de transpor para ótica da região do visível informações que seriam obtidas na região do infravermelho. A diferença de frequência entre a radiação incidente e a radiação espalhada constitui o espectro Raman. Em geral há vários modos normais de vibração no material, dando origem a várias linhas Raman. Maiores detalhes a respeito da espectroscopia Raman podem ser encontrados na referência [68].

A espectroscopia Raman tem sido usada para identificar as diferentes fases do carbono cujos espectros Raman são distintos [69]. O diamante apresenta um pico Raman estreito e bem definido em torno de  $1332\text{ cm}^{-1}$  [70]. O grafite policristalino apresenta 2 bandas em torno de  $1330\text{ cm}^{-1}$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$  [71]. No caso do estudo de filmes de diamante é possível obter informação sobre o nível de tensão acumulada no filme através do deslocamento e do alargamento do pico Raman do diamante. Tensões do tipo compressivas deslocam o pico para a região de maiores números de onda, enquanto tensões trativas, em sentido contrário [72].

No presente trabalho a espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar a qualidade dos filmes de diamante depositados. Os espectros foram obtidos em um microespectrômetro composto de um laser He - Ne 10mW ( $\lambda=632,8\text{ nm}$ ) como fonte de excitação, um microscópio Olympus para focalizar o feixe do laser sobre um ponto da amostra e coletar o sinal retroespalhado e um monocromador Jobin Ivon HR 320 precedido de um filtro “super Notch Plus” usado para eliminar a contribuição do espalhamento Rayleigh. O detector é do tipo CCD (*Charged Cou-*

*pled Device*) de 1024 canais refrigerado a nitrogênio líquido. Este equipamento foi construído no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da UFRGS.

#### 4.2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS)

A técnica de XPS consiste em irradiar o material a ser estudado com fótons de energia  $h\nu$  na faixa dos raios x, e registrar a energia dos fotoelétrons emitidos pelos átomos do material.

A física envolvida no processo pode ser descrita pela equação de Einstein:

$$BE = h\nu - KE - \Phi_A$$

na qual  $BE$  é a energia de ligação do elétron no átomo,  $h\nu$  é a energia dos fótons incidentes,  $KE$  é a energia cinética dos fotoelétrons que são detectados e  $\Phi_A$  é a função trabalho da amostra. A energia de ligação, que contém informações relevantes sobre o átomo no qual ocorreu o processo de fotoemissão, é calculada a partir dos valores de  $h\nu$  (valor conhecido),  $KE$  (determinado pelo experimento) e  $\Phi_A$  (conhecido para cada material) [73].

As ligações químicas dos átomos em moléculas ou em sólidos induzem uma redistribuição dos elétrons de valência, alterando as energias de ligação destes elétrons e, inclusive, as dos níveis eletrônicos mais internos. Essas pequenas mudanças nas energias de ligação dos níveis mais internos são investigadas por XPS. Essa técnica permite a identificação dos elementos presentes na amostra em concentrações maiores que 1%.

Para todos os elementos existe uma energia de ligação associada à cada orbital atômico mais interno, ou seja, cada elemento tem um conjunto característico de energias que corresponderão a picos no espectro XPS, e a identificação dos picos é realizada por comparação com as energias de ligação padrão encontradas na literatura. Os picos são indexados da mesma maneira que as camadas eletrônicas de onde provêm os fotoelétrons. Os níveis  $p$ ,  $d$  e  $f$ , quando ionizados, são desdobrados pela interação spin-órbita, levando a doubletos  $p(1/2, 3/2)$ ,  $d(3/2, 5/2)$  e  $f(5/2, 7/2)$  [74].

A região de interesse dos espectros de XPS são os picos elásticos, ou seja, os fotoelétrons que escapam da amostra sem perder energia. Antes de escaparem da amostra analisada, os fotoelétrons podem ser recapturados ou, ainda, podem ser emitidos em alguma direção de forma a permanecer dentro do material sem nunca

alcançar a superfície. Os fotoelétrons podem também alcançar a superfície com uma energia menor que a energia inicial, contribuindo apenas para as contagens de fundo do espectro de XPS. Esses fatores contribuem para a técnica de XPS ser uma técnica de análise de superfície, pois apenas os fotoelétrons presentes na região da superfície (para a zircônia  $\sim 5\text{nm}$ ) são capazes de escapar da amostra sem perder energia [73].

Pode-se variar a espessura da amostra analisada variando o ângulo de emissão dos fotoelétrons (XPS resolvida em ângulo - ARXPS, *angle-resolved XPS*). À medida que aumenta o ângulo de emissão, os fotoelétrons que chegam ao detector passam a ser originários de uma região cada vez mais restrita à superfície da amostra. Neste trabalho, foram adquiridos espectros em dois ângulos diferentes,  $30^\circ$  e  $60^\circ$ . Os espectros no ângulo de  $60^\circ$  fornecem dados rasantes à superfície, e medidas em  $30^\circ$ , uma análise das camadas mais internas.

Análise por XPS foi realizada no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas (IF-UFRGS). A excitação dos fotoelétrons é realizada com raios x (linha e emissão do  $\text{MgK}\alpha$ ) de energia  $1253\text{eV}$  e largura intrínseca de  $0.7\text{eV}$ . As análises qualitativas dos espectros foram realizadas com auxílio do programa XPS Peaks<sup>2</sup> [75] e as respectivas energias foram comparadas com os dados presentes na literatura.

### 4.3 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Com esta técnica é possível obter informação composicional da amostra a partir do espectro em energia das partículas retroespalhadas. A técnica consiste em incidir um feixe de íons (usualmente  $^4\text{He}^+$ ) com energia bem definida (na faixa de  $0,7$  a  $2,0\text{MeV}$ ) sobre uma superfície sólida (alvo) que colide elasticamente no campo coulombiano dos núcleos do alvo. Algumas das partículas retroespalhadas pelo material do alvo são detectadas, selecionadas em energia e contadas, dando assim, informações sobre a massa e a distribuição espacial dos elementos que compõem o material analisado [76].

O número de partículas retroespalhadas por diferentes elementos é proporcional à quantidade dos mesmos na amostra. Esse número é dependente da seção de choque de espalhamento que é, basicamente, a área efetiva que cada átomo representa para os íons incidentes.

---

<sup>2</sup>programa disponível em: [www.phy.cuhk.edu.hk/~surface/xpspeak](http://www.phy.cuhk.edu.hk/~surface/xpspeak)

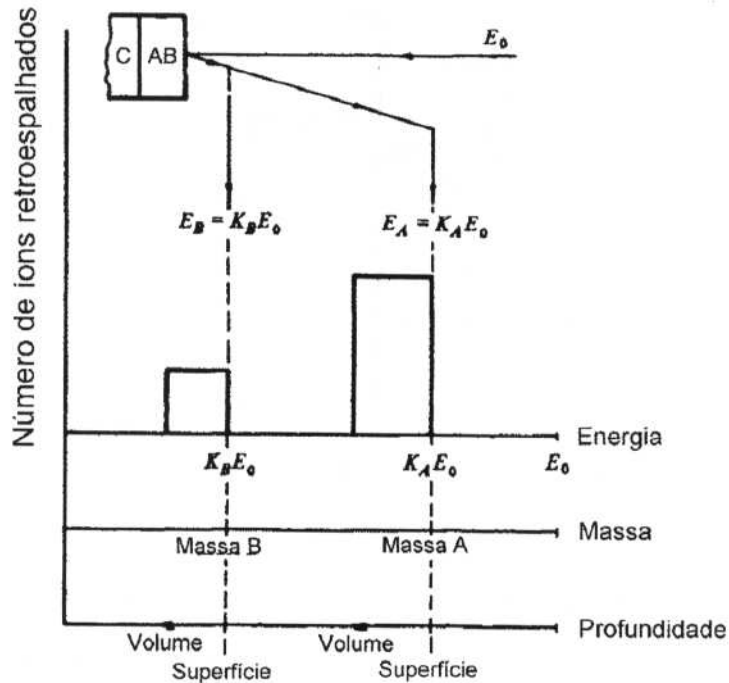


Figura 4.4: Representação esquemática de um espectro obtido em RBS, supondo um material constituído de dois elementos A e B, sobre uma matriz C. A massa atômica de A é maior que a massa de B e a de C é menor que a de ambos. Ao incidir-se um feixe de partículas com energia  $E_0$  e massa conhecida, o espectro das partículas retroespalhadas pelos elementos que constituem o material aparece em regiões distintas do espectro. O perfil de concentração do elemento mais leve aparece em baixas energias e o do elemento mais pesado produz um sinal de energias maiores [77].

Uma das facilidades desta técnica é a detecção de elementos pesados sobre matrizes leves [76]. Entretanto, existem dificuldades na discriminação entre elementos cujas massas atômicas sejam muito próximas e, também, elementos como carbono, oxigênio e nitrogênio, quando estão presentes em amostras que contêm elementos mais pesados. Este é o caso da zircônia que sofreu deposição, onde não é possível identificar carbono e oxigênio nas medidas devido à presença do elemento zircônio, mais pesado.

Uma representação de um espectro obtido por RBS está mostrado na figura 4.4 retirada da referência [77]. Neste esquema, os elementos A e B ( massa atômica de A é maior que a massa atômica de B) estão sobre um substrato C, de massa atômica menor. O feixe de íons incidentes tem energia conhecida,  $E_0$ , e o número de íons espalhados em função da energia permite identificar os elementos A e B, bem como a profundidade na qual se encontram.

As medidas de RBS foram realizadas no acelerador *Tandetron* do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS com íon de  $^4\text{He}$  com energia de 1MeV. O alcance aproximado desta técnica é da ordem de micrometros.

## 4.4 Microscopias

As análises microscópicas foram realizadas em microscópio ótico, eletrônico e de força atômica. Cada um dos dispositivos permitiu uma caracterização diferente da topografia e da superfície do substrato e do filme. Em uma escala comparativa, o olho humano tem um poder de resolução máximo de até  $10^3$  vezes, podendo enxergar um objeto de até  $100 \mu\text{m}$ ; o microscópio ótico tem um poder de resolução duas ordens de magnitude maior que o do olho humano, ampliação de  $10^5$  vezes, podendo enxergar objetos de até  $1 \mu\text{m}$ , e o microscópio eletrônico de varredura utilizado nas condições deste trabalho, tem uma magnificação de  $10^6$  vezes, permitindo uma boa definição até  $100\text{nm}$ . As medidas com o microscópio de força atômica possibilitaram a obtenção de imagens em três dimensões em escala de até  $10\text{nm}$ .

A seguir serão descritos alguns detalhes de cada uma das técnicas microscópicas utilizadas.

### 4.4.1 Microscopia Ótica

Para análise ótica do filme e da superfície do substrato, foi utilizado um microscópio ótico Carl Zeiss (AXIOTECH 25HD) que permitiu a realização de avaliações preliminares sobre a morfologia e o tamanho dos grãos de diamante.

### 4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste tipo de microscópio as imagens são obtidas via um feixe de elétrons que varre a superfície que está sendo analisada. A figura 4.5, adaptada da referência [78] representa estes eventos e, para cada tipo de evento, é necessário um sistema de detecção apropriado, conforme descrito a seguir.

A intensidade do sinal obtido a partir dos elétrons secundários emitidos (*secondary electrons* - SE) é fraco de forma que as imagens obtidas correspondem a uma fina camada da superfície, sendo o mais indicado para análises topográficas.

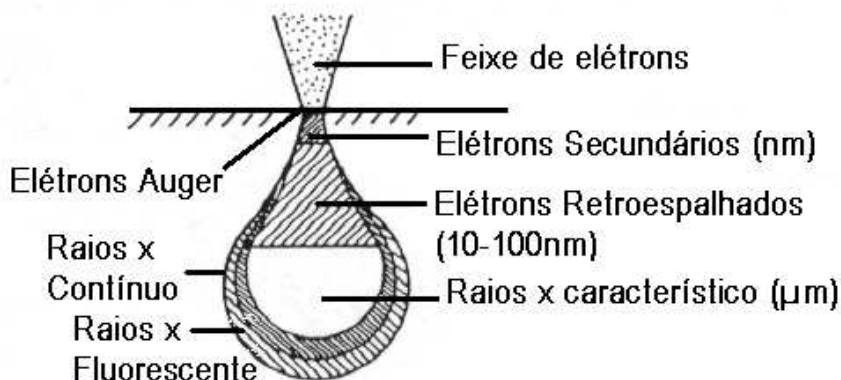


Figura 4.5: Esquema de onde ocorrem os eventos a partir dos quais é possível obter informações por MEV [78].

Entretanto, os elétrons retroespalhados (*backscattering electrons* - BE) têm energia muito maior que os elétrons secundários, de forma que eles revelam informações de camadas mais profundas em relação à superfície da amostra. O número e a direção de espalhamento dos elétrons retroespalhados dependem do número atômico da substância que compõe a superfície e do ângulo de incidência do feixe de elétrons. Este tipo de medida permite identificar diferenças na composição da superfície [79].

Conforme a figura 4.5, a interação do feixe com a superfície também proporciona a emissão de raios x característicos. A detecção e análise desses raios x resultante, e realizada por dispersão em energia (EDS), e permitem identificar elementos (análise qualitativa) que também podem ser quantificados quanto à concentração em peso dos elementos constituintes (análise semi-quantitativa). Este tipo de análise pode ser realizado em um pequeno ponto ou em uma área [79].

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de diamante e do substrato foram realizadas com microscópio JEOL 5800 do Centro de Microscopia da UFRGS, o qual permite magnificação de até 40.000 vezes. Através das imagens obtidas, foi possível avaliar o tamanho médio dos grãos de diamante durante os estágios iniciais de nucleação e as superfícies do substrato e dos filmes.

As análises de BE e de EDS foram realizadas no Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial <sup>3</sup>.

<sup>3</sup>INMETRO - Campus de Xérem - Rio de Janeiro.

### 4.4.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica utilizada nesse trabalho é do modo contato. As imagens topográficas da microscopia de força atômica são produzidas através da varredura da superfície da amostra por uma fina ponta, cujo diâmetro é de 100 a 800Å presa à uma haste flexível. Um feixe de laser incide nesta haste e um arranjo de fotodiodos é usado para reconstruir a imagem. Um esquema do dispositivo de medida de AFM está na figura 4.6, onde observa-se todos os elementos básicos presentes no dispositivo de AFM: diodos, detector para o feixe de laser, computador e controlador do sistema, posicionados sobre o escrutinador (*scanner*). A figura 4.6 mostra como a ponta interage com as primeiras camadas atômicas do substrato [80].

Os fatores que influenciam este tipo de medida são: (a) área de varredura, pois o número máximo de pontos varridos é 512, independente do escrutinador, o que impõe limitações ao tamanho da área da amostra (resolução da imagem); (b) o tipo de sonda (conjunto composto pelo substrato, haste e ponta): o formato e o tamanho da ponta influenciam na penetração em sulcos ou degraus, o que pode alterar a resolução da análise; e a (c) velocidade de varredura pois ela é quem fornece a resposta do sistema à medida.

As análises topográficas em três dimensões que possibilitaram observar como os grãos de diamante nuclearam em relação à superfície do substrato, bem como as superfícies do substrato e dos filmes, foram realizadas no microscópio de força atômica NANOSCOPE IIIa fabricado pela Digital Instruments Co, que possibilita área de varredura de  $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ , com uma variação vertical de  $3\mu\text{m}$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Magnetismo desta Universidade. As análises das imagens obtidas foram realizadas com auxílio do programa WSxM<sup>4</sup> [81].

No próximo capítulo será apresentado o desenvolvimento experimental do presente trabalho.

---

<sup>4</sup>Encontra-se disponível no seguinte endereço eletrônico: [www.nanotec.es](http://www.nanotec.es).

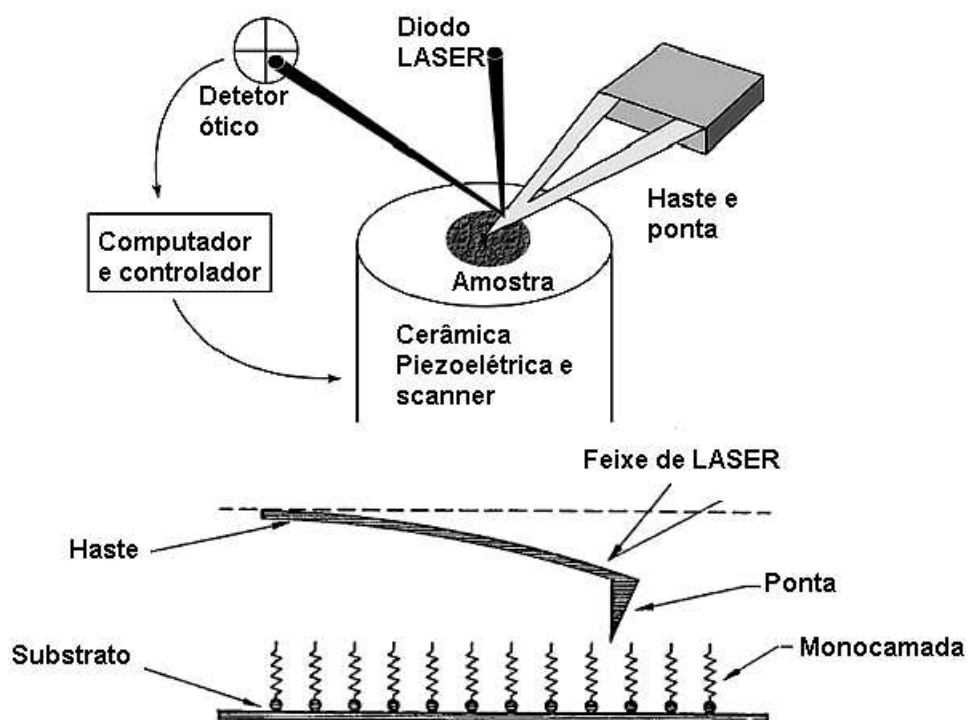


Figura 4.6: *Esquema do dispositivo usado para aquisição das imagens via AFM [80].*



# Capítulo 5

## Desenvolvimento Experimental

### 5.1 Preparação dos Substratos e Condições para Deposição dos Filmes

#### 5.1.1 Preparação do Substrato

Conforme descrito nos capítulos anteriores, o substrato desempenha um papel importante no estágio da nucleação do diamante. No caso de substratos cerâmicos, sinterizados, o processo de preparação determina parâmetros finais importantes, como o tamanho de grão e o grau de porosidade [82]. Nesta seção, portanto, será descrito o processo utilizado para a preparação dos substratos.

A zircônia totalmente estabilizada (TZ-8Y-TOSOH) tem 8% em mol de ítria e outras impurezas com baixos valores em porcentagem de peso ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{NaO}$ ). A zircônia parcialmente estabilizada utilizada neste trabalho (TZ-3YB-TOSOH) tem 3% em mol de ítria. Durante o trabalho de Mestrado [8], observou-se que o substrato de zircônia totalmente estabilizada, apesar de ter uma condutividade iônica maior, não resiste ao tratamento térmico associado ao processo de deposição CVD, e acaba rompendo catastróficamente ao retornar à temperatura ambiente. Porém os substratos feitos com zircônia parcialmente estabilizada com ítria ( $\text{ZrO}_2$  PE), por apresentarem o aumento de tenacidade relacionado às ilhas da fase tetragonal, resistem a várias deposições sucessivas. Estes substratos foram, portanto, os objetos de estudo.

O pó de partida (TZ3YB -TOSOH) é constituído de uma mistura de zircônia parcialmente estabilizada, com tamanho de grão submicrométrico (0,5 -1,0 $\mu\text{m}$ ), e ligantes orgânicos, necessários para a conformação inicial da peça. Esta mistura é inicialmente compactada no interior de uma matriz metálica, por compressão uniaxial (aproximadamente 16 MPa). Como resultado, obtém-se uma pastilha de

26mm de diâmetro e 2mm de altura. O próximo passo é a remoção dos ligantes através de uma queima a 1000°C por 1h ao ar, utilizando uma rampa lenta de aquecimento para evitar a formação de trincas durante a extração do material orgânico. Finalmente, a peça é sinterizada à 1600°C durante 2h. Neste estágio ocorre a ligação entre as partículas de zircônia formando um compacto com boas propriedades mecânicas [82]. Observa-se uma redução apreciável das dimensões da amostra, cujo diâmetro final chega a 20mm e a espessura reduz-se para 1,6 - 1,8mm. A conformação e sinterização dos substratos de zircônia utilizados neste trabalho foram realizadas no LAPMA, segundo o protocolo usual estabelecido pelo fabricante do pó para a obtenção de um bom corpo sinterizado.

A densidade final da amostra e a distribuição média dos tamanhos de grão do sinterizado, dependem fortemente da temperatura e das rampas de aquecimento e resfriamento utilizadas, tanto para a remoção dos ligantes, como na etapa de sinterização. A figura 5.1 apresenta as rampas de retirada dos ligantes e de sinterização usadas para o preparo dos substratos.

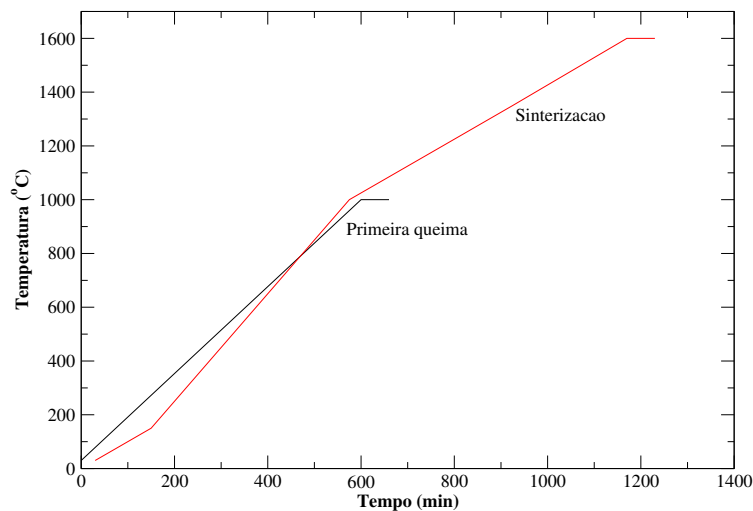


Figura 5.1: Gráficos das rampas de preparação das amostras: “primeira queima” refere-se ao primeiro tratamento térmico para retirada dos ligantes orgânicos; “sinterização” refere-se à rampa de aquecimento para o processo de sinterização.

### 5.1.2 Condições de Deposição dos Filmes de Diamante

Para a deposição dos filmes de diamante foram consideradas duas condições

de pré-tratamento para o sinterizado de  $ZrO_2$  PE: (a) substrato sem nenhum pré-tratamento da superfície e, (b) polimento da superfície do substrato com pasta diamantada antes do processo de deposição, para aumentar a densidade de nucleação do diamante. Para as dimensões dos substratos sinterizados, as condições utilizadas no reator MWCVD foram:

- a. potência do reator: 2,5kW;
- b. pressão no interior da câmara de reação: 70 Torr;
- c. composição dos gases: hidrogênio/metano/oxigênio;
- d. fluxo dos gases: 300/30/3 sccm (*standart cubic centimeter for minute* - centímetro cúbico por minuto), respectivamente;
- e. tempo médio de deposição dos filmes: 4h.

Nestas condições, a espessura típica dos filmes produzidos foi de 20-30  $\mu\text{m}$ . As figuras 5.2 (a), (b) e (c) mostram fotografias do substrato antes e após a deposição, e do filme de diamante. Observa-se que, quando o substrato sinterizado, originalmente branco (figura 5.2 (a)), é submetido ao processo CVD, ele adquire um aspecto cinza metálico, como na figura 5.2 (b), e o filme se desprende completamente (figura 5.2 (c)).

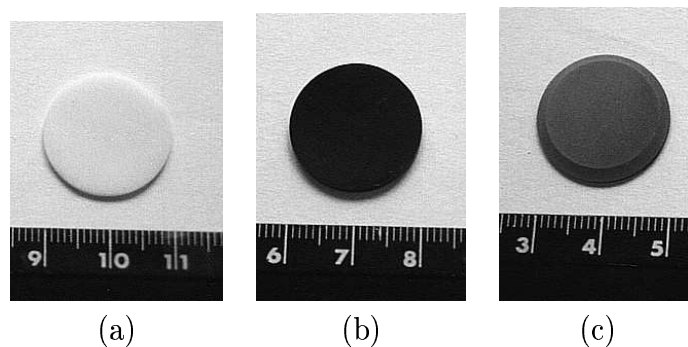


Figura 5.2: *Fotografias dos substratos de zircônia parcialmente estabilizada com ítria antes, (a) e depois, (b), da deposição do filme, (c).*

Uma vez que o filme desprende-se completamente do substrato, após a deposição, as análises do substrato e do filme foram realizadas independentemente. A seguir serão apresentadas as análises realizadas no substrato e, posteriormente, as relativas ao filme.

## 5.2 Caracterização dos Substratos

A topografia do substrato sinterizado de  $ZrO_2$  PE desempenha um papel importante na nucleação dos grãos de diamante [6]. A superfície do substrato foi analisada através de microscopia para acompanhar a evolução da topografia durante o processo de preparação do substrato.

A figura 5.3 (a) mostra a superfície da  $ZrO_2$ PE após o primeiro tratamento térmico à  $1000^\circ\text{C}$ . Observa-se que os ligantes orgânicos saem da  $ZrO_2$ PE de forma homogênea e os grãos de zircônia têm um tamanho sub-micrométrico. A figura 5.3 (b) mostra a mesma  $ZrO_2$  PE analisado por AFM.

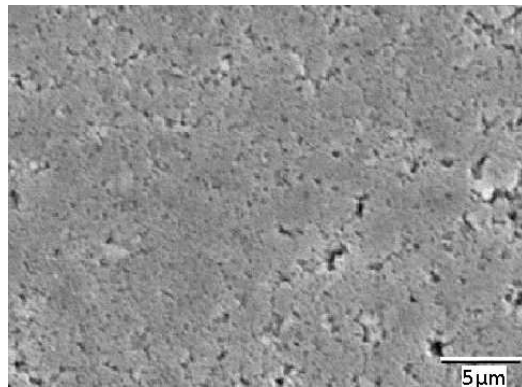
A figura 5.4 (a) é uma imagem de MEV que mostra como os grãos da  $ZrO_2$  PE estão distribuídos depois do processo de sinterização à  $1600^\circ\text{C}$ . A partir da figura 5.4 (a) e com o auxílio do programa Optimas [83], foi possível determinar que o tamanho médio de grão para a  $ZrO_2$  PE sinterizada foi de  $0,80\pm 0,03\mu\text{m}$ . A figura 5.4 (b) mostra a imagem deste mesmo substrato em AFM, revelando que os contornos de grãos da zircônia estão melhor definidos, quando comparados com a figura 5.3 (b).

Para avaliar a quantidade de poros abertos no substrato foi utilizada a técnica de medida de adsorção e desadsorção de nitrogênio [84], tanto no substrato tratado à  $1000^\circ\text{C}$  quanto no sinterizado. Nas medidas realizadas na  $ZrO_2$  PE aquecida à  $1000^\circ\text{C}$  foi observada uma pequena área específica, em torno de  $50\text{m}^2/\text{g}$ , e um tamanho médio de poro com raio menor que  $2,5\text{nm}$ , no limite inferior de detecção da técnica. A medida na  $ZrO_2$  PE sinterizada revelou que os poros que eventualmente existirem estão abaixo do limite de detecção da técnica, que corresponde à  $2\text{nm}$ . Estes resultados mostram que o compacto de  $ZrO_2$  PE obtido após a sinterização apresenta uma diminuição no tamanho de poros, e estes não têm dimensão suficiente para serem detectados por medidas de absorção de nitrogênio.

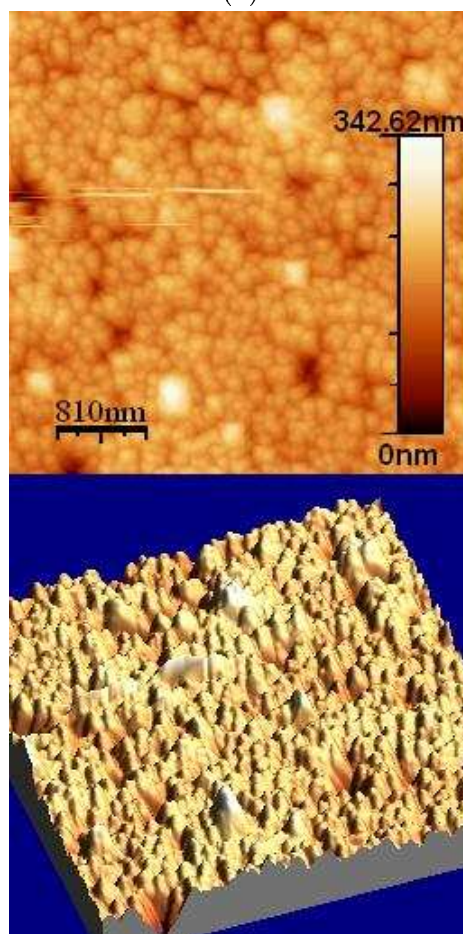
A densidade dos substratos, após a sinterização, medida pelo método de Arquimedes, é de  $6,1\pm 0,05\text{g}/\text{cm}^3$ , este valor corresponde a 100% da densidade teórica esperada para este tipo de compacto, o que significa que o composto está muito bem sinterizado [49]. Segundo informações do fabricante, os compactos produzidos com este material pelo processo de compressão isostática à quente, atingem densidade de  $6,07\text{ g}/\text{cm}^3$ .

A figura 5.5 apresenta os padrões de difração de raios x convencional para a  $ZrO_2$  PE em diferentes fases do processo de preparação do sinterizado e após a deposição dos filmes de diamante CVD. Estes resultados correspondem a uma profundidade de aproximadamente  $50\mu\text{m}$  [66].

A medida referente ao pó de partida da  $ZrO_2$  PE, figura 5.5 (a), tem os picos

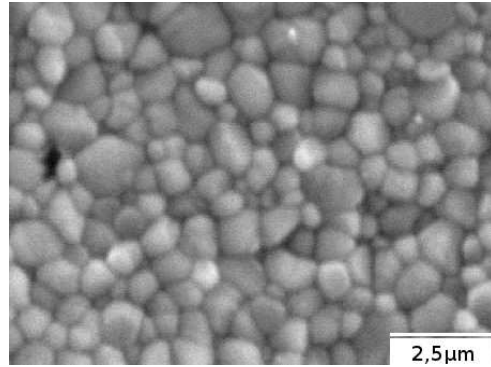


(a)

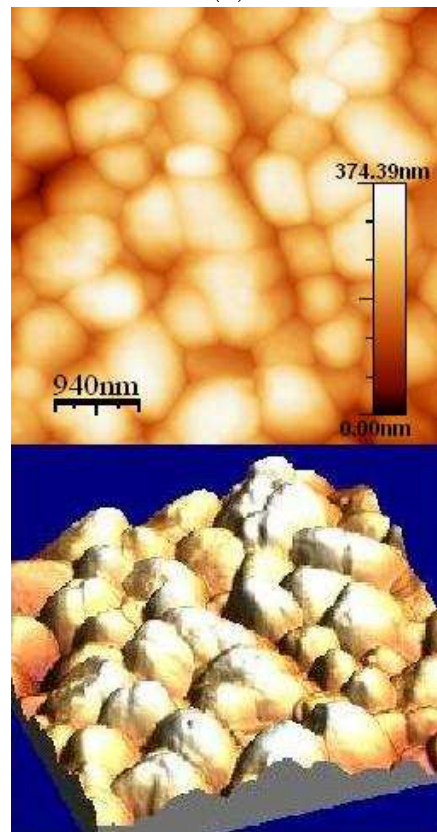


(b)

Figura 5.3: *Imagens da  $ZrO_2PE$  após o tratamento térmico à  $1000^\circ C$ . Na imagem de MEV, (a), observa-se a saída homogênea dos ligantes orgânicos. Em (b), a imagem de AFM revela o tamanho dos grãos de zircônia antes da sinterização, com a respectiva imagem em três dimensões.*



(a)



(b)

Figura 5.4: (a) imagem de MEV da  $ZrO_2PE$  sinterizada. (b) imagem de AFM deste mesmo substrato, com sua respectiva imagem em três dimensões.

correspondentes às fases monoclinica, tetragonal e cúbica. Após o processo de remoção dos ligantes, a 1000°C, as três fases permanecem presentes, como mostra a figura 5.5 (b). Observa-se o mesmo comportamento após a sinterização (figura 5.5 (c)).

No estágio inicial do processo de deposição do diamante no interior do reator CVD, o substrato fica em contato com um plasma de hidrogênio, redutor, e a superfície em contato com o plasma atinge temperaturas na faixa de 800°C a 1000°C. O padrão de difração da figura 5.5 (d) corresponde a um substrato de ZrO<sub>2</sub> PE após ser submetido a este estágio inicial apenas, e não revela indícios de alteração estrutural no substrato. Entretanto, a coloração originalmente branca, muda para cinza metálica e a superfície que anteriormente era isolante passa a ser condutora elétrica.

A figura 5.5 (e) corresponde a um substrato que ficou durante 30 min submetido às condições de deposição do diamante CVD, em um plasma contendo hidrogênio, metano e oxigênio. Neste caso, observa-se o surgimento de picos de difração correspondentes à formação de ZrC. A figura 5.5 (f) mostra o padrão correspondente a um substrato utilizado sucessivas vezes, onde observa-se o aumento da intensidade dos picos relativos ao ZrC, e o desaparecimento das fases monoclinica e tetragonal.

A face do substrato que permanece em contato com o porta-amostra do reator CVD não sofre alterações estruturais (figura 5.5 (g)). Como o porta-amostra é refrigerado por água circulante, a temperatura desta superfície do substrato atinge cerca de 200°C durante todo o processo de deposição e, portanto, não apresenta alterações, mantendo as fases monoclinica, tetragonal e cúbica, sem o surgimento de ZrC.

A figura 5.6 apresenta o padrão de difração para a geometria de ângulo rasante, correspondente à superfície do substrato de ZrO<sub>2</sub> PE após sucessivas deposições no reator CVD. Foram realizadas medidas em três valores de ângulo rasante e, para cada um deles, foi calculada a profundidade analisada, a partir do coeficiente de absorção da zircônia [66]. Para  $\varpi = 6^\circ$ , a profundidade analisada é de 10  $\mu\text{m}$ , e para  $\varpi = 3^\circ$ , é de 5  $\mu\text{m}$ . Os resultados obtidos para estes dois ângulos são similares ao padrão de difração encontrado nas medidas de difração convencional, figura 5.5 (f), contendo as mesmas fases da zircônia e picos correspondentes ao ZrC. Porém, para  $\varpi = 0.6^\circ$ , que corresponde a uma profundidade analisada de 1  $\mu\text{m}$  (praticamente os grãos da superfície do substrato), a intensidade dos picos da ZrO<sub>2</sub> PE é bastante reduzida, sendo menor que a dos picos do ZrC.

A figura 5.7 apresenta as frações relativas de ZrC e ZrO<sub>2</sub> obtidas a partir das áreas dos picos mais intensos destas fases nos padrões de difração da figura 5.6 para

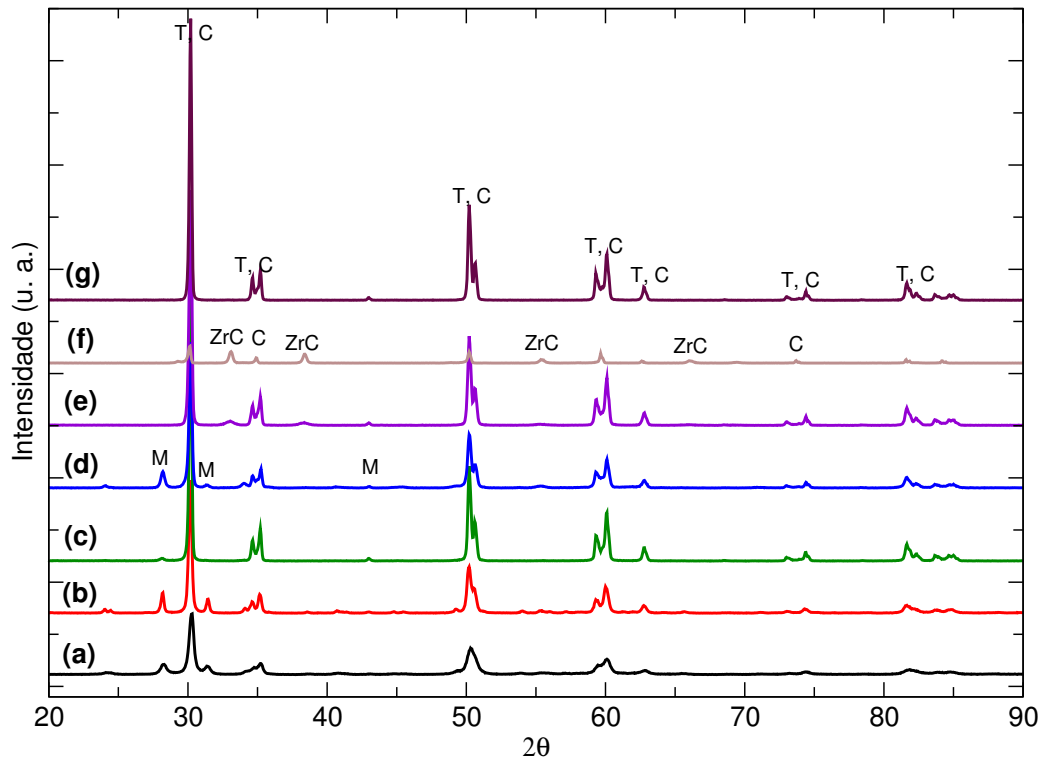


Figura 5.5: Padrões de difração de raios x convencional da  $ZrO_2PE$  em diferentes etapas da preparação e após a deposição do filme. As letras M, T e C correspondem às fases monoclínica, tetragonal e cúbica respectivamente; (a) pó da  $ZrO_2PE$ ; (b) compacto após a retirada dos ligantes à  $1000^\circ C$ ; (c) sinterizado branco após tratamento a  $1600^\circ C$ ; (d) tratamento em plasma de hidrogênio no reator CVD; (e) depois de 30 minutos no ambiente de deposição CVD; (f) substrato utilizado inúmeras vezes, e (g) parte inferior do substrato (f).



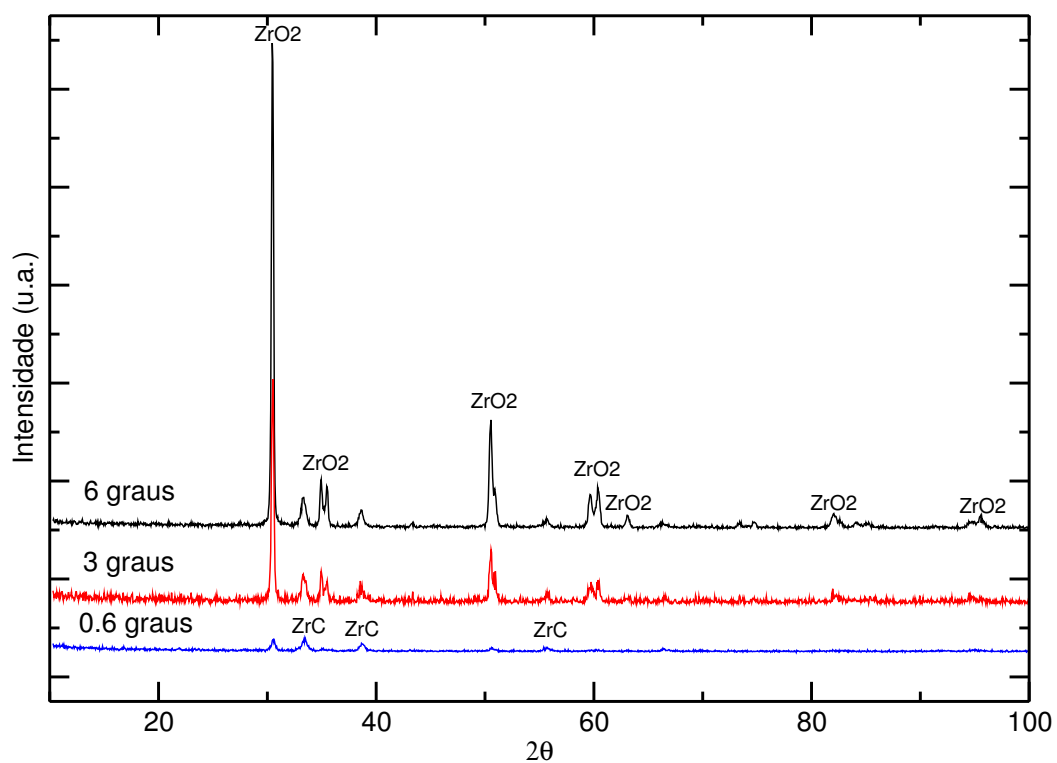


Figura 5.6: Padrão de difração de raios  $x$  em ângulo rasante da superfície da  $ZrO_2PE$  após várias deposições no reator CVD. Os valores iguais à  $6^\circ$ ,  $3^\circ$  e  $0.6^\circ$  correspondem a  $10\mu m$ ,  $5\mu m$  e  $1\mu m$  de profundidade em relação à superfície, respectivamente.

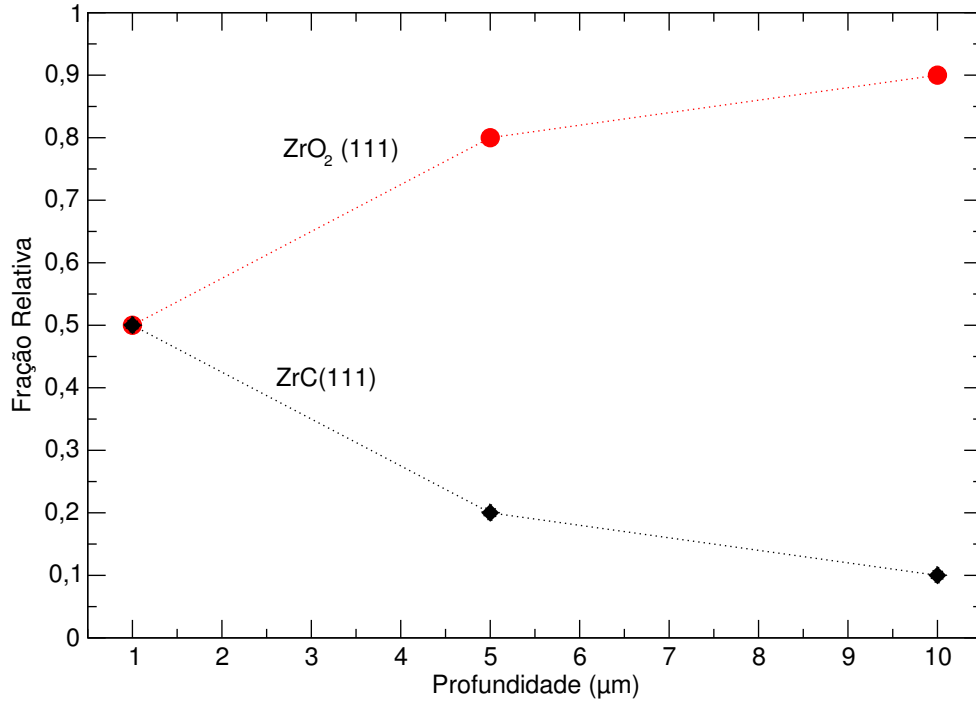


Figura 5.7: Concentração de ZrC (◆) e ZrO<sub>2</sub> (●) em função da profundidade do substrato obtida a partir de difração de raios x em ângulo rasante.

Tempo (min)	ZrC	Zr <sub>2</sub> PE
30	0,05	0,95
480	0,50	0,50

Tabela 5.1: Porcentagem de ZrC / ZrO<sub>2</sub>PE em função do tempo de uso dos substratos.

as três profundidades investigadas. Na região próxima a superfície (até  $\sim 1\mu\text{m}$ ), há praticamente a mesma quantidade de ZrO<sub>2</sub> e ZrC. Para profundidades de  $5\mu\text{m}$  e  $10\mu\text{m}$ , a fração de ZrC decai para 20% e 10%, respectivamente, em relação à zircônia.

Os resultados obtidos por difração de raios x convencional, correspondentes a  $\sim 50\mu\text{m}$  de profundidade, são compatíveis para substratos que foram utilizados durante poucas horas de deposição. A tabela 5.1 compara as frações relativas obtidas por difração convencional para um substrato exposto ao ambiente CVD durante 30min e 480 min. Observa-se claramente que o processo de formação de ZrC às custas da redução da zircônia é um efeito cumulativo, dependente do tempo de deposição.

A figura 5.8 apresenta os espectros Raman do substrato de ZrO<sub>2</sub> PE, antes e após a deposição dos filmes de diamante. O alcance da técnica é de aproxima-

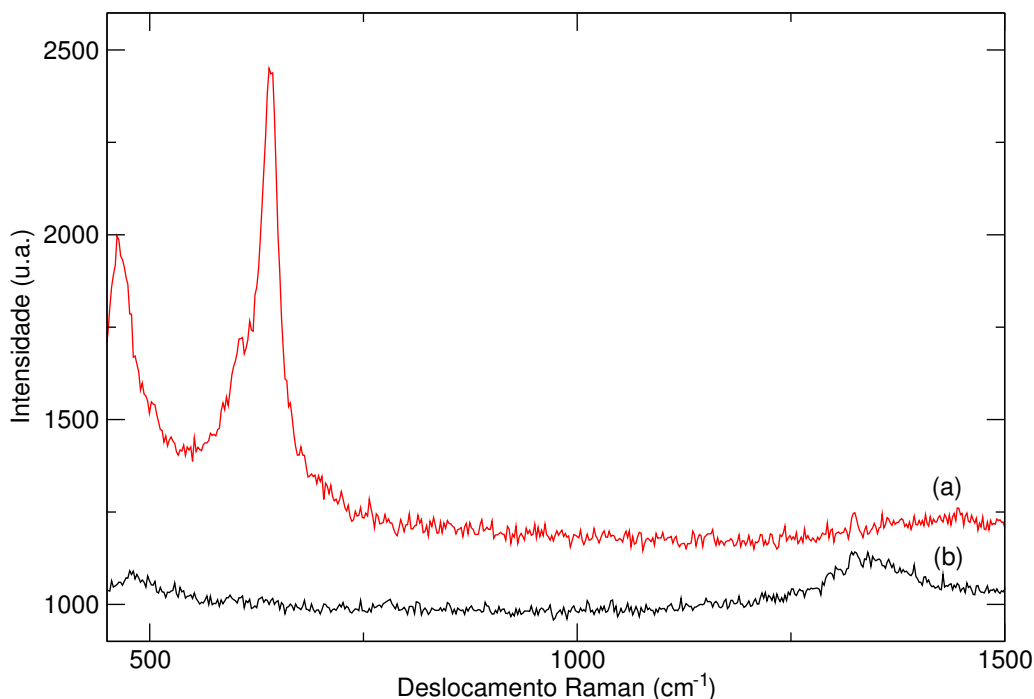
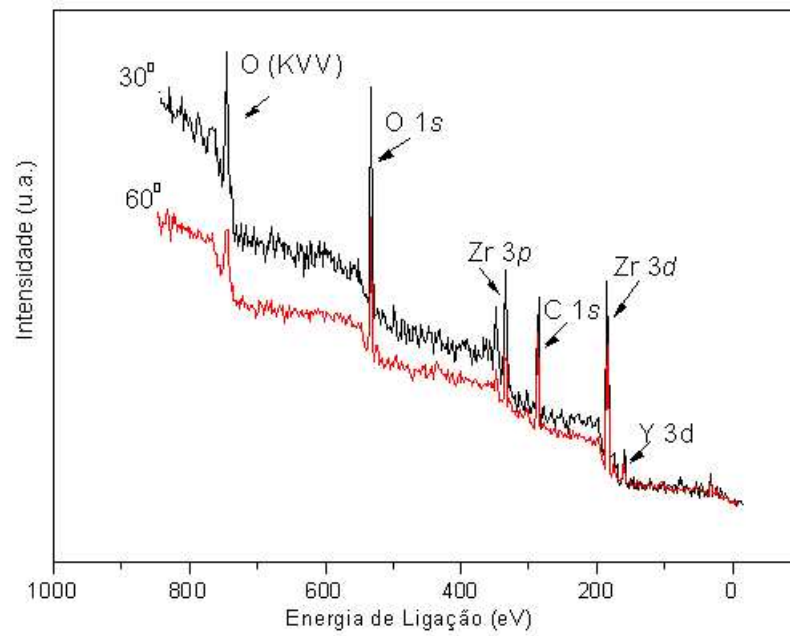


Figura 5.8: *Espectro Raman do substrato de zircônia antes, (a), e depois da deposição (b) do filme de diamante.*

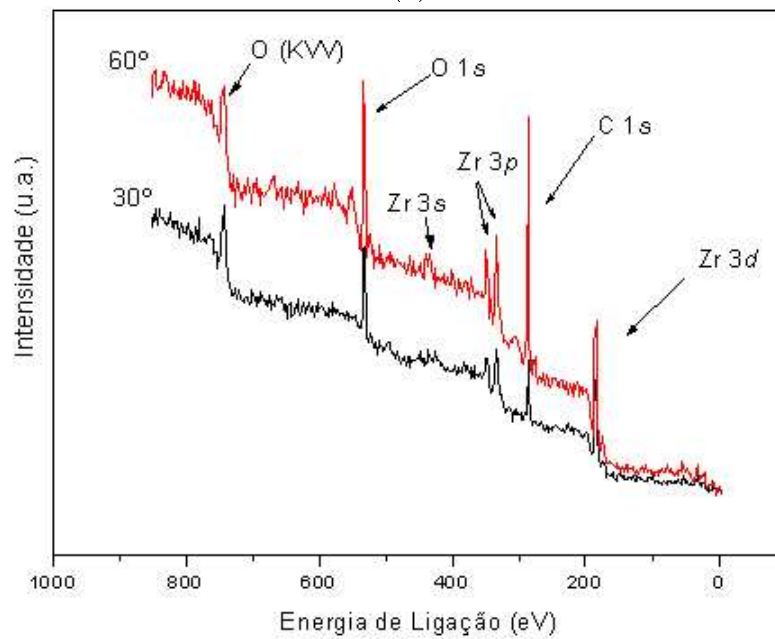
damente  $5\mu\text{m}$ . O espectro referente ao substrato sinterizado antes da deposição contém picos da fase cúbica da zircônia. O espectro da superfície cinza metálica do substrato, medido após a deposição e a liberação do filme, apresenta uma pequena banda na região de  $1400\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a carbono amorfo [85].

As medidas de XPS relativas a dois ângulos de detecção,  $30^\circ$  e  $60^\circ$  em relação a normal à superfície, dos substratos de zircônia antes e depois da deposição, estão, respectivamente, nas figuras 5.9 (a) e (b). Estas medidas correspondem a uma profundidade de  $5\text{nm}$ . Para a zircônia branca (figura 5.9 (a)), os picos mais intensos correspondem a carbono  $1s$ , oxigênio  $1s$ , ítrio  $3d$  e zircônio  $3d$ . Como o zircônio apresenta um desdobramento spin-órbita, o pico do Zr divide-se em Zr  $3d_{3/2}$  e  $3d_{5/2}$ . Para a zircônia, após a deposição do diamante (figura 5.9 (b)), os picos correspondem a zircônio  $3d$ , carbono  $1s$  e oxigênio  $1s$ . Não observou-se, neste caso, a presença do ítrio  $3d$ . A seguir, cada uma das regiões será analisada separadamente.

A figura 5.10 mostra os espectros relativos à região de energia correspondente ao Y  $3d$  para o substrato branco, antes da deposição, nos dois ângulos de detecção, com o respectivo ajuste. Dados da literatura [87] indicam que a ligação Y-Y na energia de  $157,4\text{eV}$ , com largura de  $2,2\text{eV}$ , corresponde a  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . No substrato após a deposição, não se observam essas ligações Y-Y, o que sugere que houve



(a)



(b)

Figura 5.9: *Espectros gerais de XPS para os dois ângulos de detecção de ambos substratos: antes da deposição (a) e depois da deposição (b) [86].*

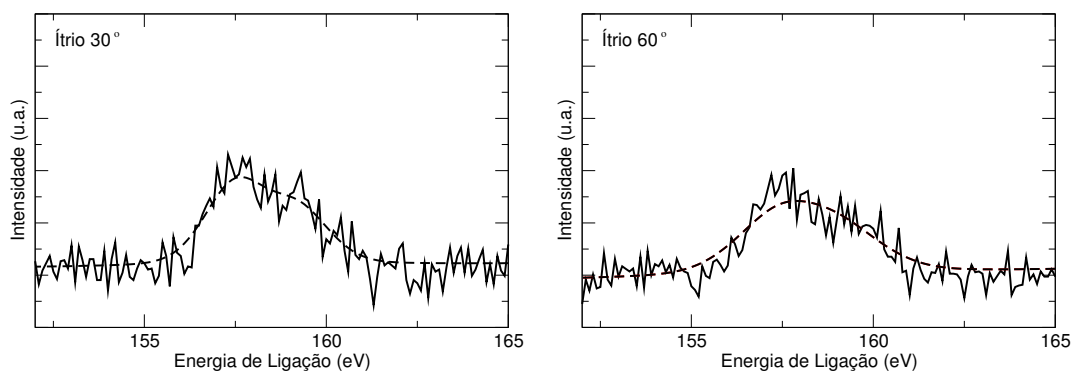


Figura 5.10: *Espectro XPS relativo ao Y 3d. A linha cheia corresponde ao valor medido e a pontilhada, ao ajuste.*

uma redistribuição dos átomos de ítrio durante o processo CVD de forma que sua concentração diminuiu na superfície a ponto de não ser detectada pela técnica de XPS.

Os espectros de XPS relativos à energia correspondente ao Zr 3d encontram-se na figura 5.11: em (a) estão os relativos à zircônia branca e em (b), à zircônia cinza. Na tabela 5.2 estão os valores para cada energia em eV, as larguras dos picos (FWHM), as ligações correspondentes e as referências. Os substratos antes e após a deposição apresentam o pico correspondente à 182 eV que, segundo a literatura [88], é devido à ligação Zr-O na zircônia. Para o substrato após a deposição no reator CVD, surge um pico na região de 179 eV que corresponde a zircônio metálico [89].

A energia correspondente ao C 1s está na figura 5.12, e a tabela 5.3 apresenta as energias, as larguras e as ligações correspondente. Barreca e colaboradores [88] encontraram o pico referente a carbono no espectro XPS de filmes finos de zircônia. Eles mostraram que o carbono está incorporado à estrutura da zircônia, a partir da análise do comportamento após tratamento térmico.

A figura 5.13 mostra a região dos picos relativos ao O 1s, e a tabela 5.4 apresenta as energias correspondentes ao ajuste com as respectivas ligações, a largura dos picos e as referências. O pico na região de 530eV, presente em todas as medidas realizadas, corresponde a oxigênio na ligação Zr-O da zircônia. O pico na região de 533eV corresponde à H<sub>2</sub>O, provavelmente adsorvida, e somente foi observado para o substrato antes da deposição. O oxigênio ligado na forma de hidroxila está presente em todas as medidas realizadas (~532eV).

Medidas de EDS da superfície da zircônia que sofreu deposição mostraram que há, em porcentagem atômica, 42% de carbono, 41% de zircônio e 17% de oxigênio, aproximadamente. Este resultado analisado conjuntamente com os resultados de

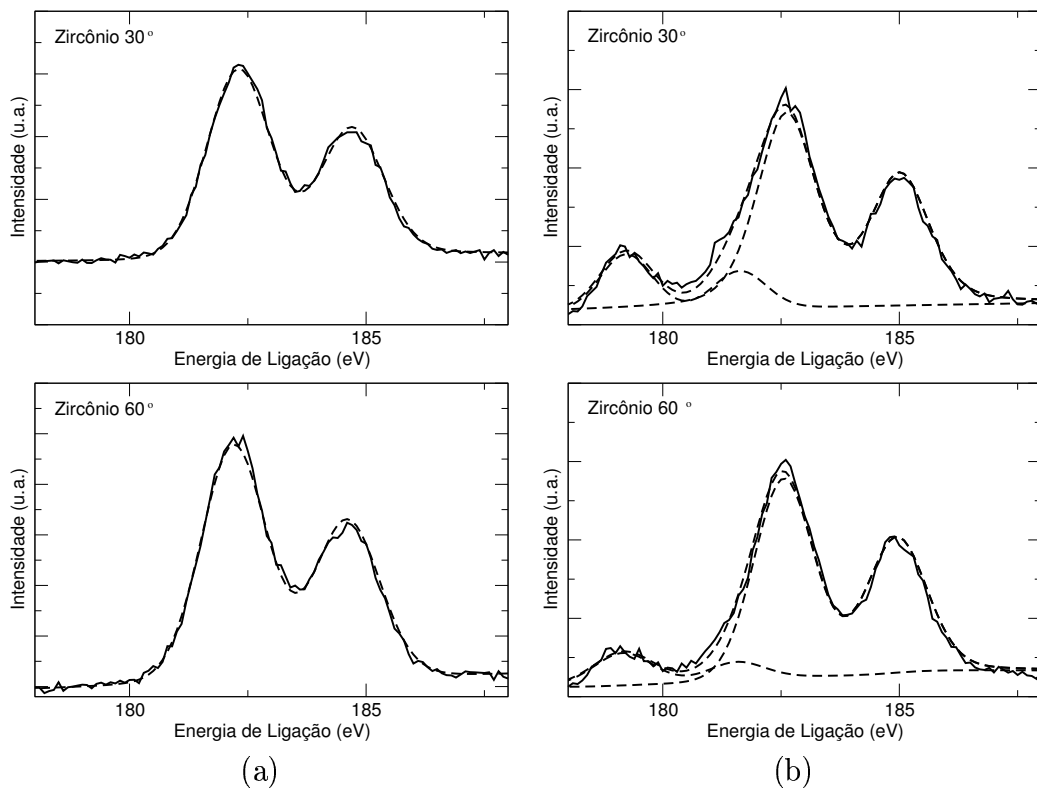


Figura 5.11: *Espectros XPS comparativos para o zircônio: (a) substrato branco e (b) substrato depositado. As linhas cheias correspondem ao valor medido e as pontilhadas aos ajustes realizados.*

Substrato Medido	Energia (eV) Ajuste	FWHM (eV) Ajuste	Ligações	Ref.
Branca 30°	182±0,3	1,6	Zr-O	[88]
Branca 60°	182±0,2	1,6	Zr-O	[88]
Cinza 30°	182±0,6	1,5	Zr-O	[88]
	179±0,2	1,3	Zr - Zr	[89]
Cinza 60°	182±0,5	1,3	Zr-O	[88]
	179±0,2	1,5	Zr-Zr	[89]

Tabela 5.2: Tabela para o Zr3d com as energias correspondentes ao ajuste e as respectivas ligações, a largura dos picos e as referências.

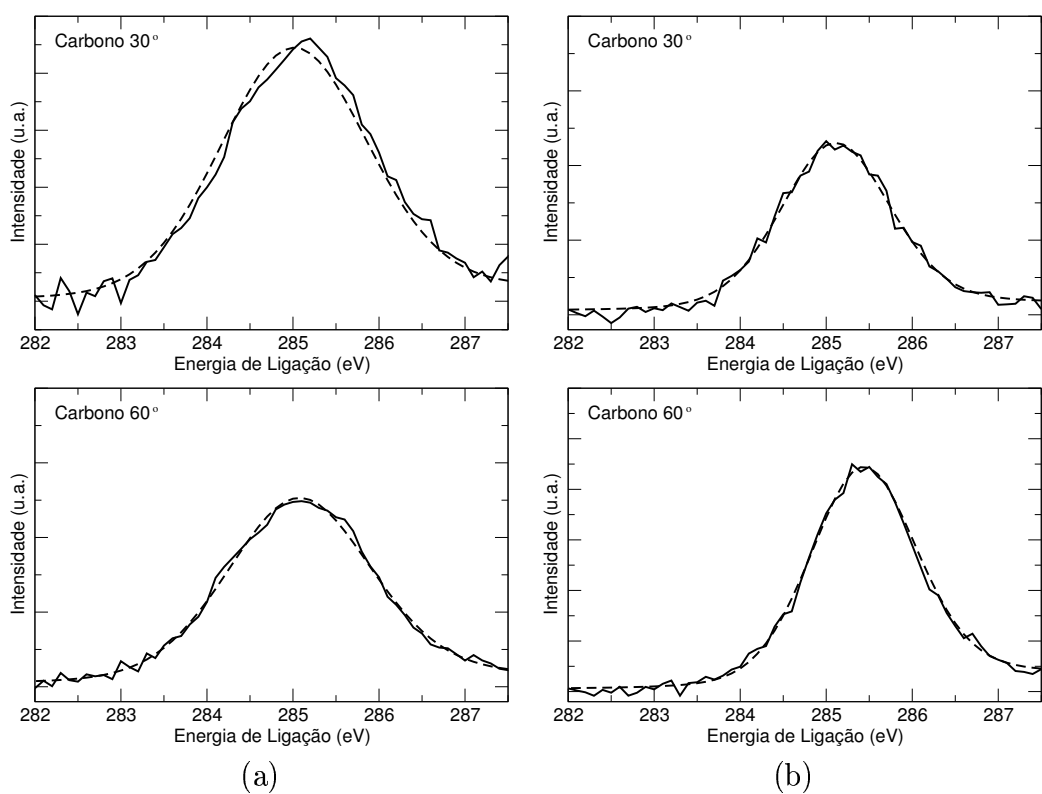


Figura 5.12: *Espectros XPS comparativos para o C 1s: (a) espectros do substrato branco e (b) substrato depositado. As linhas cheias correspondem ao valor medido as pontilhadas aos ajustes realizados.*



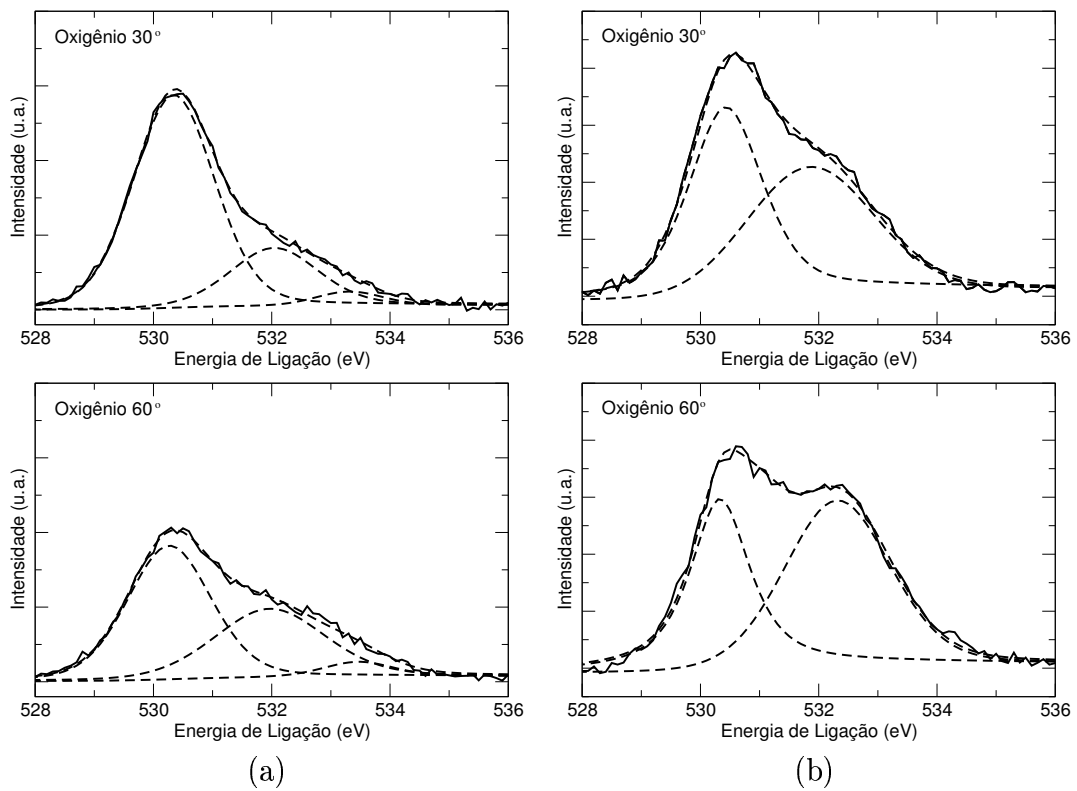


Figura 5.13: *Espectros XPS comparativos para o O 1s: (a) espectros do substrato sem deposição no reator CVD e (b) substrato depositado. As linhas cheias correspondem ao valor medido e as pontilhadas aos ajustes realizados.*

Substrato Medido	Energia (eV) Ajuste	FWHM (eV) Ajuste	Ligação Correspondente	Ref
Branca 30°	285±0,1	2,0	C incorporado ao substrato	[88]
Branca 60°	285±0,1	2,0	C incorporado ao substrato	[88]
Cinza 30°	285±0,1	1,5	C incorporado ao substrato	[88]
Cinza 60°	285±0,4	1,5	C incorporado ao substrato	[88]

Tabela 5.3: Tabela que relaciona as energias correspondentes ao C 1s.

difração de raios x e XPS, permite concluir que a superfície do substrato de zircônia exposta ao plasma no reator CVD contém ZrC, subóxido de zircônio, zircônio metálico e carbono em excesso. Esta superfície é, portanto, fortemente alterada pelo ambiente CVD.

### 5.3 Caracterização dos Filmes de Diamante

Primeiramente será analisada a nucleação dos filmes, com as respectivas taxas de crescimento. Depois será discutida a caracterização do filme por espectroscopia Raman, difração de raios x, RBS, microscopia de força atômica e por EDS.

A figura 5.14 é uma imagem em AFM da superfície da zircônia com os primeiros grãos de diamante nucleados, após deposição de 15 min. A superfície do substrato não recebeu nenhuma espécie de tratamento prévio. Observa-se nesta figura que os grãos de diamante, mais claros na superfície, crescem aleatoriamente sobre o substrato e seu formato está co-relacionado às fronteiras dos grãos do substrato. Comparando com a figura 5.4, do substrato sinterizado, observam-se que os grãos de diamante estão com um tamanho, aproximado, de 500nm, no estágio inicial, após 15min.

Substrato Medido	Energia (eV) Ajuste	FWHM (eV) Ajuste	Ligações	Ref
Branca 30°	530±0,1	1,6	O - Zr	[88]
	532±0,1	1,7	-OH	[64]
	533±0,3	1,3	H <sub>2</sub> O	[88]
Branca 60°	530±0,3	1,7	O - Zr	[88]
	532±0,1	2,2	-OH	[64]
	533±0,4	1,4	H <sub>2</sub> O	[88]
Cinza 30°	530±0,4	1,5	O - Zr	[88]
	532±0,1	2,5	-OH	[64]
Cinza 60°	530±0,3	1,2	O - Zr	[88]
	532±0,3	2,1	-OH	[64]

Tabela 5.4: Tabela para o O1s com as energias correspondentes ao ajuste e as respectivas ligações, a largura dos picos e as referências.

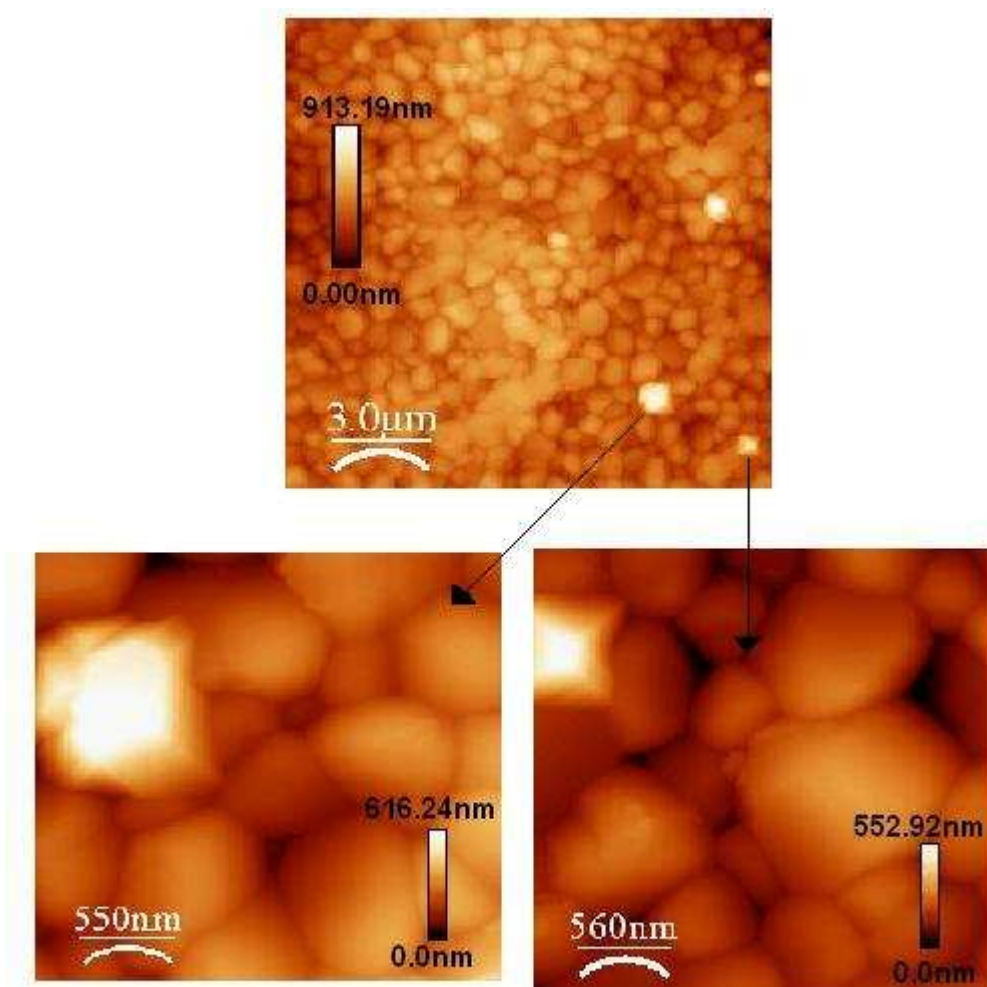


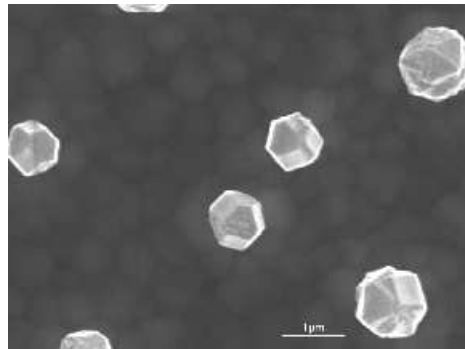
Figura 5.14: Imagem de AFM com os primeiros núcleos de diamante crescidos após 15 min de deposição. As duas imagens inferiores são ampliações para facilitar a visualização do crescimento do grão de diamante.

A quantificação da densidade de nucleação foi feita a partir da contagem manual do número de grãos de diamante em uma área definida, obtida de uma imagem de microscopia de varredura. A figura 5.15 (a-c) contém imagens dos seguintes substratos após deposição de 15min: (a) sem tratamento prévio, originalmente branco; (b) substrato polido previamente com pasta diamantada originalmente branco, e (c) substrato utilizado inúmeras vezes. Os valores encontrados para a densidade de nucleação foram, respectivamente:  $1 \times 10^7$  grãos/cm<sup>2</sup> para o substrato (a),  $6 \times 10^7$  grãos/cm<sup>2</sup> para o (b) e  $15 \times 10^7$  grãos/cm<sup>2</sup> para o substrato (c). Estes resultados indicam que, após diversas deposições, a densidade de nucleação dos grãos de diamante aumenta. Comparativamente aos resultados obtidos no mestrado [8], a nucleação na zircônia é significativamente maior que em outros substratos cerâmicos. Para efeito de comparação, os valores obtidos para substratos de ítria foram de  $0,4 \times 10^7$  grãos/cm<sup>2</sup>, para h-BN  $0,009 \times 10^7$  grãos/cm<sup>2</sup> e para o zircão  $0,1 \times 10^7$  grãos/cm<sup>2</sup>. Com relação ao silício, a diferença é significativa, pois, para substratos de Si sem tratamento prévio, os valores encontrados na literatura [90] são  $0,001 \times 10^7$  grãos/cm<sup>2</sup>.

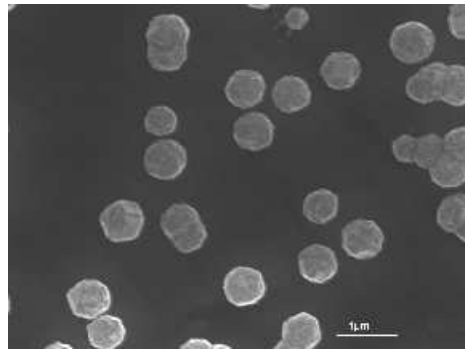
Resultados de espectroscopia Raman dos grãos de diamante após 15 min de deposição mostram que os primeiros grãos crescem bem cristalizados e com baixo nível de tensionamento. A figura 5.16 apresenta o espectro Raman desses grãos, no qual o pico em  $\sim 1330\text{cm}^{-1}$  com largura de  $5\text{cm}^{-1}$ , corresponde ao diamante levemente deslocado para menores energias. O pico correspondente ao diamante natural situa-se em  $1332\text{cm}^{-1}$ . Isto significa que estes grãos estão submetidos a uma pequena tensão do tipo trativa, contudo apresentam alta cristalinidade, uma vez que o pico é intenso e estreito [70]. Para os filmes crescidos em Si, o pico do diamante encontra-se deslocado ( $1335\text{cm}^{-1} - 1337\text{cm}^{-1}$ ) e observa-se uma intensa fluorescência associada à presença de defeitos (os espectros Raman dos filmes crescidos sobre Si estão no apêndice A figura A.1).

Conforme descrito no capítulo 2, após a nucleação do filme os grãos de diamante crescem e acabam recobrendo toda a superfície, quando o filme começa a crescer em espessura. A figura 5.17 é uma imagem de MEV da superfície do filme. Observa-se os grãos de diamante homogêneos e bem facetados. A taxa de crescimento foi, em média,  $6\mu\text{m}/\text{h}$ . A análise com microscopia ótica revela grãos de  $1-4\mu\text{m}$ , geralmente bem facetados, para 4h de deposição. Para o substrato de Si com pré-tratamento, é possível atingir taxas de crescimento de aproximadamente  $10\mu\text{m}/\text{h}$  com 5kW de potência no reator.

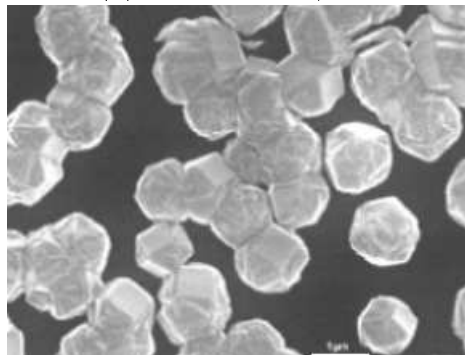
O filme cresce e acaba se soltando da superfície da zircônia, permitindo a análise da superfície que estava em contato com o substrato.



(a)  $1 \times 10^7$  grãos/cm<sup>2</sup>



(b)  $6 \times 10^7$  grãos/cm<sup>2</sup>



(c)  $15 \times 10^7$  grãos/cm<sup>2</sup>

Figura 5.15: Imagem de MEV da nucleação dos substratos de  $ZrO_2PE$  tratados de diferentes formas. Observa-se os grãos de diamante, facetados, sobre a superfície do substrato, que contém grãos arredondados. Estas imagens foram obtidas após 15min de deposição nos seguintes substratos: (a) branco, sem pré-tratamento; (b) polido com pasta diamantada antes da deposição; e (c) utilizado em sucessivas deposições.

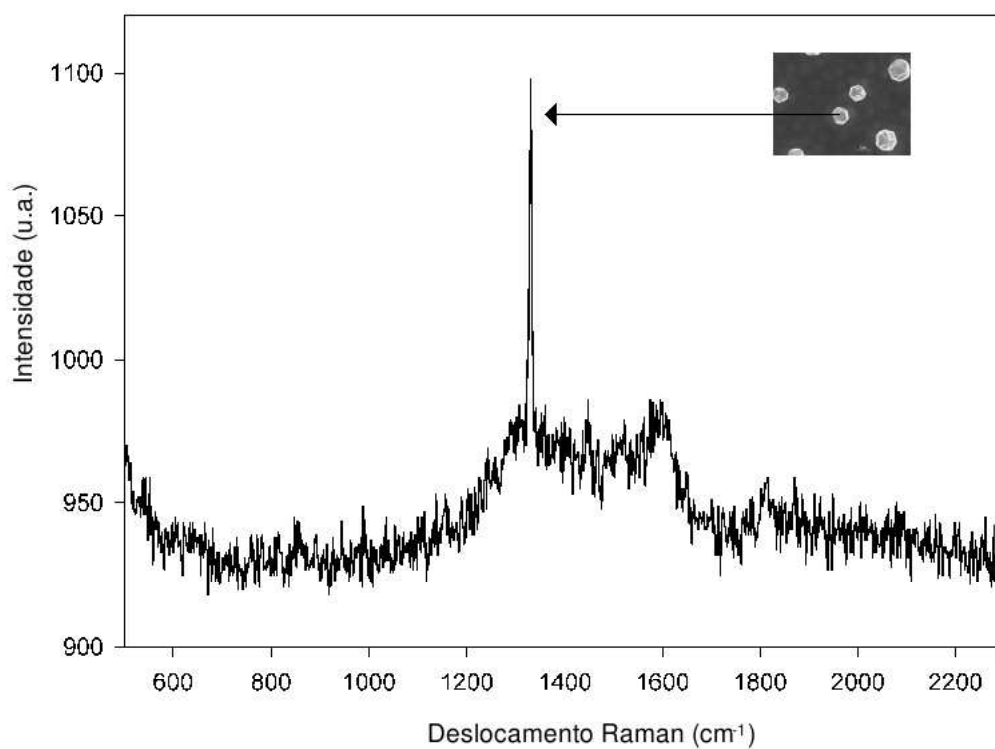


Figura 5.16: *Espectroscopia Raman do grão de diamante crescido sobre o substrato da ZrO<sub>2</sub> PE, após 15 min de deposição.*

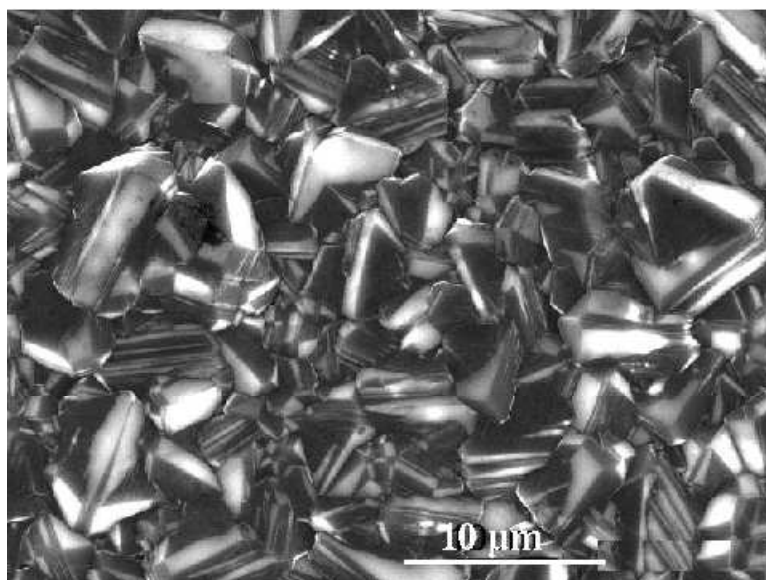


Figura 5.17: *Imagem de MEV do filme crescido sobre a ZrO<sub>2</sub> PE (superfície rugosa, de crescimento).*

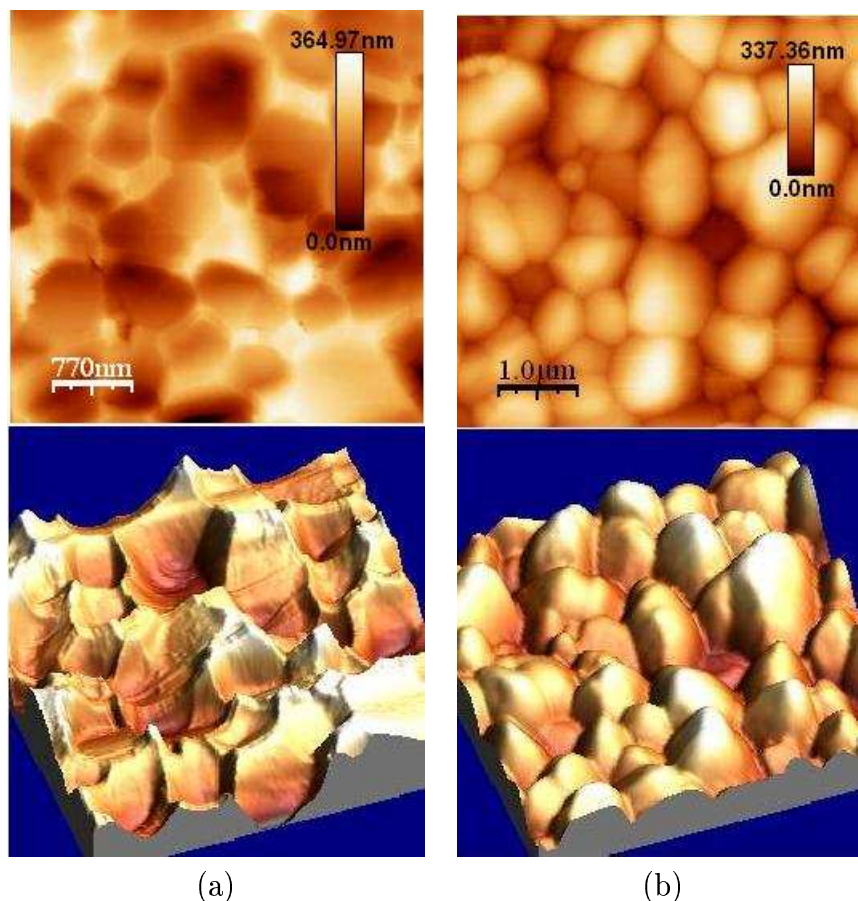


Figura 5.18: (a) imagem de AFM da superfície do filme que esteve em contato com o substrato da figura (b). As imagens são reproduzidas abaixo em três dimensões.

A figura 5.18 (a) mostra a imagem de AFM do filme de diamante crescido sobre um substrato de zircônia que não recebeu tratamento prévio, e a figura 5.18 (b), mostra o substrato sobre o qual o filme (a) cresceu. Estas imagens revelam que o filme de diamante replica a superfície da zircônia, imitando perfeitamente os contornos de grãos do substrato.

A figura 5.19 mostra os resultados de espectroscopia Raman das duas superfícies de um filme de diamante crescido durante 4h sobre o substrato de  $ZrO_2$  PE (espessura  $\sim 20\mu m$ ). Ambos são praticamente idênticos, contendo pico do diamante em  $\sim 1331cm^{-1}$ , revelando uma pequena tensão do tipo tratativa [70]. A pequena largura deste pico ( $\sim 8 cm^{-1}$ ) associada a uma pequena banda de fluorescência na região de  $1400cm^{-1}$ , indicam uma alta cristalinidade do filme em ambas as superfícies.

A figura 5.20 apresenta análise de difração de raios x em ângulo rasante da superfície do filme que estava em contato com o substrato (superfície lisa). Estes resultados revelam que não há resíduos cristalinos do substrato nesta superfície,



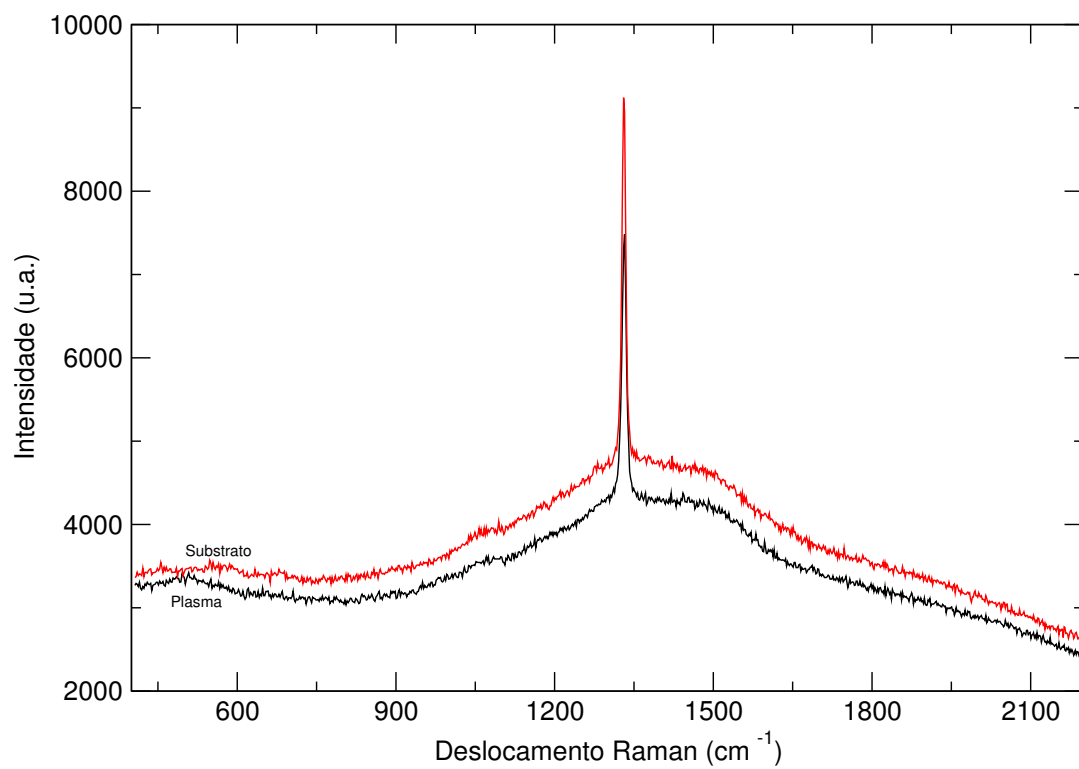


Figura 5.19: *Espectro Raman das duas superfícies do filme de diamante. “Substrato” corresponde à superfície do filme em contato com o substrato, e “Plasma” à superfície rugosa, de crescimento.*

uma vez que somente estão presentes os picos do diamante.

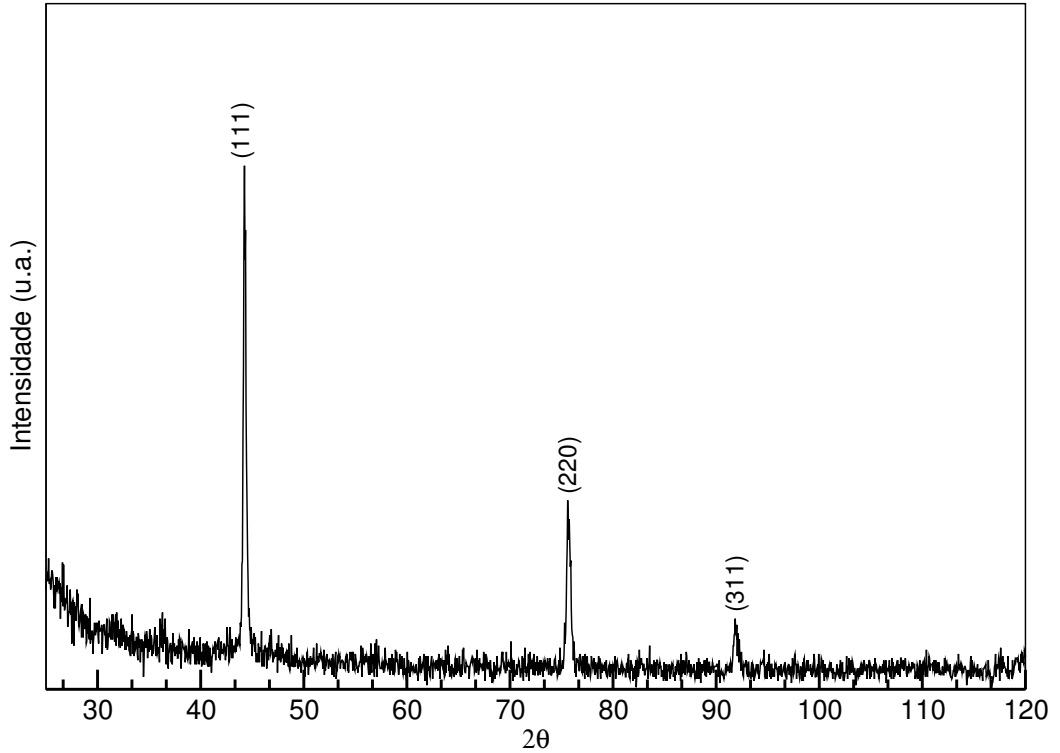


Figura 5.20: *Padrão de difração de raios x em ângulo rasante da superfície do filme que estava em contato com a zircônia. O difratograma contém apenas os picos referentes ao carbono na fase diamante.*

A figura 5.21 apresenta os resultados de RBS para a superfície do substrato e as duas superfícies do filme de diamante (espessura  $\sim 20\mu\text{m}$ ). A superfície de crescimento, que estava em contato com o plasma, contém apenas carbono. Na superfície que estava em contato com o substrato, observou-se a presença do zircônio em pequena quantidade. O sinal correspondente ao Zr é estreito, indicando que ele forma uma fina camada nesta superfície do filme.

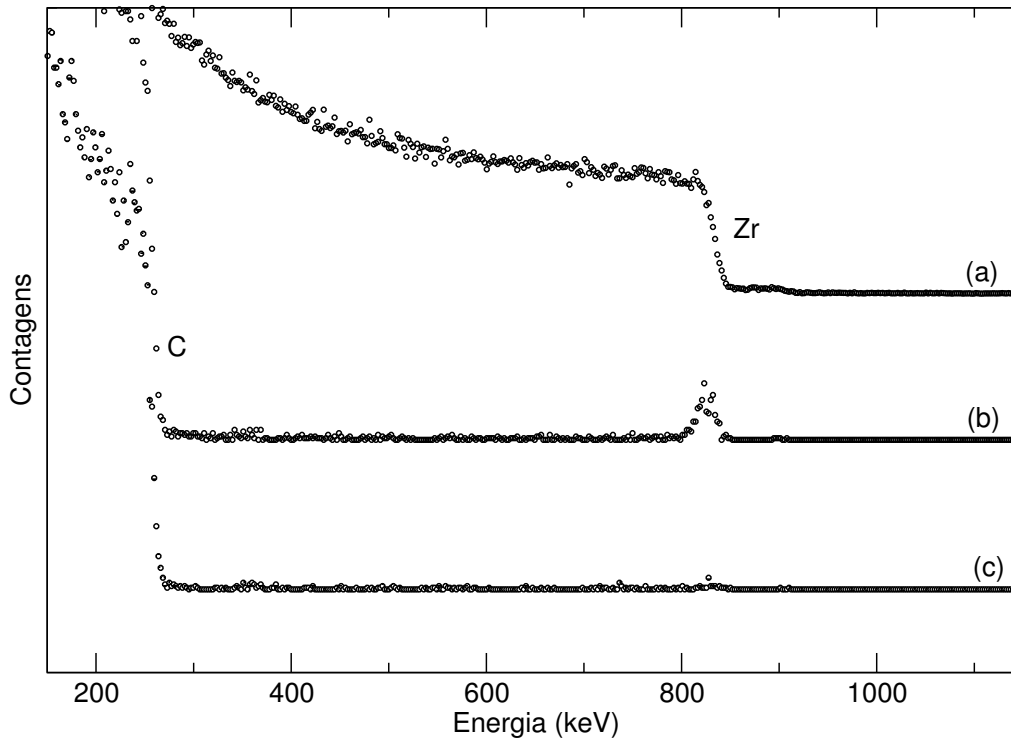


Figura 5.21: Medidas de RBS: (a) superfície do substrato que sofreu deposição; (b) superfície do filme de diamante que estava em contato com o substrato; e (c) superfície do filme em contato com o plasma.

A figura 5.22 mostra uma imagem de AFM do filme crescido sobre um substrato polido previamente com pasta diamantada. Observa-se que o filme acompanha os riscos causados no substrato pela pasta diamantada e a marca clara, apontada na figura, pode ser um indício de resíduo do substrato no filme. Estes resíduos são esparsos, finos, pequenos e não apresentam distribuição regular na superfície.

Foi realizada microscopia de elétrons retroespalhados da superfície do filme em contato com o substrato e o que se observou foram pontos claros aleatoriamente distribuídos referentes a elementos pesados presentes no filme de diamante. A figura 5.23 (a), mostra uma imagem de elétrons retroespalhados desta superfície, e a figura 5.23 (b) mostra o espectro de EDS do ponto claro (1), cuja análise semi-quantitativa revela a presença de carbono (88% em porcentagem atômica), oxigênio (5% em porcentagem atômica) e zircônio (7% em porcentagem atômica). A figura 5.23 (c) mostra o espectro EDS de uma área homogênea do filme (2), sem pontos claros, cuja análise semi-quantitativa resultou carbono (98% em porcentagem atômica) e oxigênio (2% em porcentagem atômica).

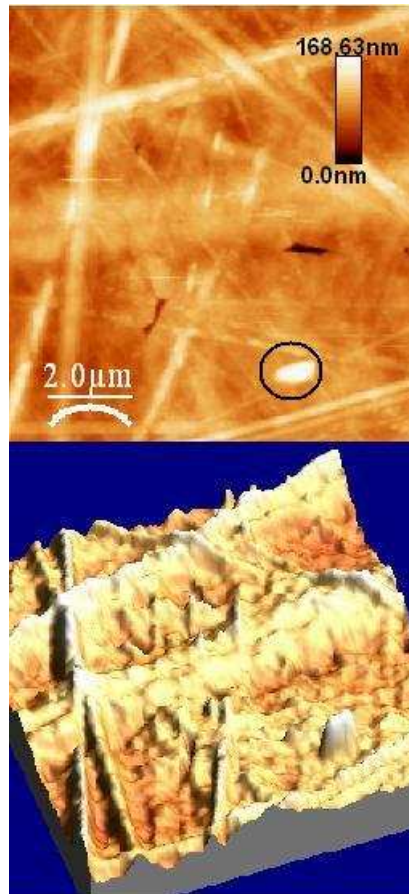
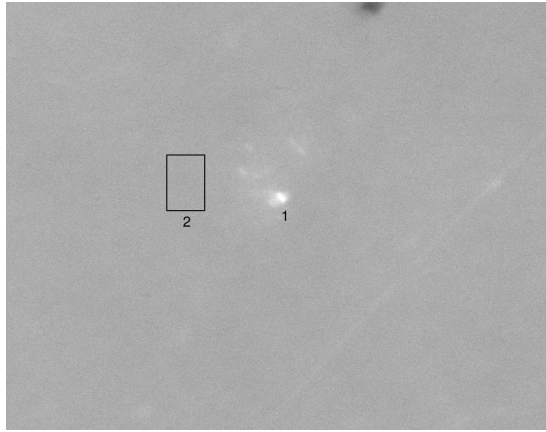
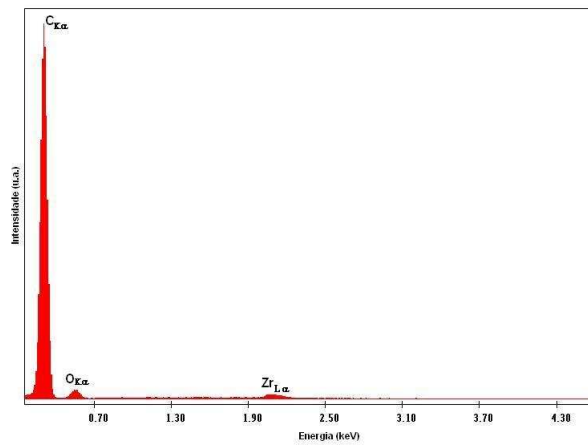


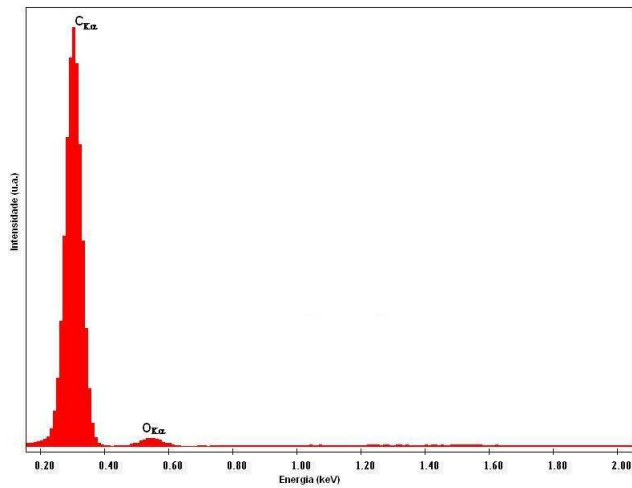
Figura 5.22: *AFM da superfície do filme de diamante que cresceu em um substrato previamente polido.*



(a)



(b)



(c)

Figura 5.23: (a) imagem de elétrons retroespalhados da superfície do filme em contato com o substrato; (b) espectro de EDS do ponto 1, ponto mais claro na figura (a); e (c) espectro de EDS da área 2.

# Capítulo 6

## Discussão dos Resultados

### 6.1 Resultados: alterações induzidas no substrato

A deposição de filmes de diamante CVD sobre o substrato convencional de silício permite crescer filme espessos, os quais têm aplicações tecnológicas em diversas áreas [1]. Além disso, os mecanismos responsáveis pela nucleação do diamante sobre o substrato no ambiente CVD têm sido investigados há mais de duas décadas sem, entretanto, terem sido desvendados completamente. O filme, no substrato de silício, cresce fortemente aderido ao substrato, o qual necessita ser atacado por ácido para a produção de um filme auto-sustentado. A superfície do filme que estava aderida ao substrato apresenta uma série de defeitos estruturais, (conforme pode-se observar no espectro Raman da figura A.1 apêndice A) e, para alguns tipos de aplicações, precisa ser removida. O apêndice A possui alguns dados comparativos entre a deposição sobre a ZrO<sub>2</sub> PE e sobre o silício.

No presente trabalho foi investigada a deposição de filmes de diamante sobre substratos sinterizados de ZrO<sub>2</sub> PE. Neste caso, o filme desprende-se totalmente do substrato durante o processo CVD, e apresenta excelente grau de cristalinidade em ambas as superfícies diferentemente do que acontece no convencional substrato de silício. O substrato, por sua vez, pode ser reutilizado inúmeras vezes. Estas características tornam a ZrO<sub>2</sub> PE um substrato alternativo bastante atraente. O objetivo deste trabalho foi estudar os mecanismos responsáveis pelo comportamento da ZrO<sub>2</sub> PE como substrato para deposição de filmes de diamante CVD.

Na preparação do substrato observa-se que a ZrO<sub>2</sub> PE está altamente compactada após a sinterização a ponto de não ser possível a detecção de poros pela técnica de absorção de nitrogênio (poros de, no mínimo, 2nm). A densificação do substrato é alta, representando praticamente 100% da densidade teórica [49].

Resultados de difração de raios x mostram que ocorrem alterações estruturais

na superfície do substrato de  $\text{ZrO}_2$  PE em contato com o plasma, quando esta atinge altas temperaturas ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) na presença de atmosfera altamente reativa. Da literatura [97], sabe-se que, neste ambiente altamente redutor devido à grande concentração de hidrogênio, ocorre formação de  $\text{ZrO}_{2-x}$  com a remoção gradual do oxigênio da matriz. Quando insere-se metano no processo há formação de carboneto, facilitado pela ação do hidrogênio [62]. Resultados de difração de raios x em ângulo rasante da superfície do substrato após várias deposições pelo processo CVD, revelam que, no topo desta superfície (até  $\sim 1\mu\text{m}$  de profundidade), a fase cristalina predominante é ZrC. Para profundidades de até  $\sim 5\mu\text{m}$  observa-se contribuições importantes das fases cúbica e tetragonal da  $\text{ZrO}_2$  PE e uma menor contribuição relativa ao ZrC. Para profundidades maiores, o padrão de difração assemelha-se ao do substrato original sem ZrC e com contribuição adicional da fase monoclinica da  $\text{ZrO}_2$ . A formação do carboneto também é função do tempo de deposição. Para o substrato de  $\text{ZrO}_2$  PE que ficou mais tempo exposto ao ambiente CVD a quantidade de carboneto formada, em determinada espessura, foi maior.

Essas alterações estruturais do substrato ocorrem apenas na superfície em contato com o plasma, que é a que está submetida a uma temperatura elevada. Isto induz um gradiente estrutural no substrato que, eventualmente, pode ter algum efeito deletério, reduzindo o tempo de vida do substrato. Até o presente momento, entretanto, ainda não foi observado esse efeito. De qualquer forma, a regeneração do substrato acontece quando este for aquecido ao ar a  $800^\circ\text{C}$ . Essa experiência foi realizada e o substrato volta a ficar branco e isolante elétrico.

Esses resultados corroboram a idéia de que a dinâmica dos processos envolvidos na interface é afetada pelo gradiente de temperatura no substrato ( $1000^\circ\text{C}$  na superfície superior, e  $200^\circ\text{C}$  na superfície inferior, a  $1,8\text{mm}$  abaixo), pelos elementos ativos do plasma, C e H, e pela redução da zircônia.

A densidade de nucleação do diamante no substrato de  $\text{ZrO}_2$  PE é elevada mesmo sem nenhum tratamento prévio, quando comparada com os resultados obtidos com outras cerâmicas trabalhadas no mestrado [8] e com o silício. Além disso, observa-se que a densidade de nucleação é maior para substratos reutilizados ( $10^8$  grãos/ $\text{cm}^2$ ), provavelmente devido à formação, na superfície do substrato, de uma camada mais propícia à nucleação ou à existência de sítios de nucleação (sementes) de diamante. Os grãos de diamante nucleiam com alta cristalinidade e esta é mantida durante todo processo de crescimento do filme. Isto não é observado na deposição em silício, onde o filme apresenta uma quantidade apreciável de defeitos na sua estrutura.

Segundo o modelo de Lindlauber e colaboradores [10] a formação de carbonetos estaria diretamente relacionada à criação de sítios de nucleação de diamante. No caso da ZrO<sub>2</sub> PE, observa-se a formação de ZrC, é provável que este contribua no processo de nucleação dos filmes. Os resultados sobre deposição no substrato de ZrC realizada no mestrado [8] revelam que o filme cresce aderido ao carboneto e o espectro Raman do filme apresentou tensões do tipo compressiva, uma vez que o pico Raman do diamante está deslocado (pico Raman em 1333cm<sup>-1</sup>) e apresenta a contribuição de carbono amorfo (figura A.2 no apêndice A). Para fins comparativos, a figura 5.16 da espectroscopia Raman do grão de diamante nucleado sobre a zircônia mostra que, neste caso, o filme tem características estruturais diferentes do filme crescido em ZrC. Na ZrO<sub>2</sub> PE deve ocorrer outros mecanismos na interface, além da formação de ZrC, responsáveis pelo descolamento do filme e pela sua cristalinidade.

Assim, seguindo a hipótese de Lux e colaboradores [36], descrito no capítulo 2, de que o ZrC seria o produto esperado da reação do processo CVD com a ZrO<sub>2</sub> PE, pode-se supor que ele age como uma camada estável que minimizaria o fluxo adicional de carbono para o interior do substrato, o que aumentaria a densidade de nucleação. Isto, está de acordo com o que foi observado experimentalmente por difração de raios x comparativamente à densidade de nucleação, pois a nucleação foi 10 vezes maior no substrato utilizado por mais tempo (~80h), que possuía uma maior quantidade de carboneto (50%), do que naquele que foi depositado por 30 min que possuía quantidade de carboneto consideravelmente menor (5%). A formação de uma camada estável para um aumento da nucleação do diamante também é estudada por Edelstein [91] para o substrato de silício.

Os primeiros núcleos de diamante estão aderidos ao substrato, como de fato foi observado nas imagens AFM e MEV dos estágios iniciais da nucleação, porém a alta cristalinidade destes grãos deve-se, provavelmente, à alta mobilidade do oxigênio na zircônia parcialmente estabilizada. Esse poderia migrar até a interface do filme/substrato e reagir com os grãos. Esta mobilidade do oxigênio ocorre tanto em ambientes reativos, como foi observado por Zhu e colaboradores que testaram a reatividade deste composto com metano[61], quanto em ambiente em altas temperaturas. Alekseev e colaboradores [92] observaram a migração do oxigênio no interior do substrato de zircônia sob ação de gradiente de temperatura, e constataram que quando há saída de um íon de oxigênio na superfície do cristal, outro íon do volume da zircônia migra, via vacâncias, substitucionalmente. No caso do presente trabalho a mobilidade do oxigênio seria estimulada tanto pela presença de metano no plasma, como pelo gradiente de temperatura.



As análises por XPS, que correspondem a uma camada nanométrica da superfície do substrato ( $\sim 5\text{nm}$ ), revelaram a presença de ligações Y-Y na superfície do substrato sinterizado branco, antes da deposição. Entretanto, após a deposição, estas ligações não foram detectadas, indicando que houve uma nova redistribuição dos átomos de ítrio durante o processo, fato semelhante ao observado por Matsui e colaboradores em [93].

Além disso, resultados de XPS apresentam picos correspondentes à ligação Zr-Zr e Zr-O. Entretanto, não há picos correspondentes a ZrC, apesar dos resultados de difração de raios x com ângulo rasante revelarem a presença de ZrC em camadas de  $\sim 1\mu\text{m}$  de espessura. Uma possível explicação para a inexistência de ZrC nas primeiras camadas atômicas do substrato seria a reação deste com o oxigênio oriundo do substrato, após o fechamento completo do filme de diamante, que reagiria formando Zr metálico ou oxidando-o formando um óxido. Outra explicação seria a ação posterior da atmosfera ambiente, quando o substrato sai do reator CVD uma vez que as análises de XPS não foram realizadas *in situ*.

A presença de ligações Zr-Zr relativas ao zircônio metálico podem ser explicadas pelo processo de redução da zircônia no ambiente CVD, saindo oxigênio e aproximando os átomos de Zr na rede da zircônia. Segundo Eichler [94], quando o número de vacâncias de oxigênio aumenta na  $\text{ZrO}_2$  PE, observa-se a tendência de aproximação entre os átomos de Zr. Não foi observada, no entanto, nenhuma fase cristalina associada a zircônio metálico.

Outra informação relevante obtida a partir do XPS diz respeito à presença de ligações OH na superfície do substrato. No substrato sinterizado branco, antes da deposição, observa-se o pico referente à  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvida na superfície. Para o substrato que sofreu deposição, no entanto, este pico não é observado. Encontra-se, apenas, o pico relacionado à hidroxila [65], que, segundo Kanetkar e colaboradores [11], auxilia na nucleação do filme de diamante, contribuindo para a alta cristalinidade do filme.

A análise da superfície do filme em contato com o substrato revela a presença de pequenas regiões salientes, cuja composição contém Zr, O e C. Nenhuma fase, além de diamante, foi identificada por difração de raios x. Infelizmente, não foi possível a realização de medidas de XPS na superfície do filme (devido ao fato do filme ter degaseificado durante a tentativa de medida prejudicando o necessário ultra-alto vácuo nas medidas de XPS). Supõe-se que tais regiões contendo Zr no filme sejam resultados do embricamento do filme aos grãos da  $\text{ZrO}_2$  em regiões com alguma cavidade submicrométrica, que prenderia o filme em pontos isolados. A distribuição e o número destas regiões depende da qualidade do acabamento da

superfície do substrato. Durante o processo de resfriamento, alguns grãos de  $ZrO_2$  PE seriam arrancados pelo filme pois a camada da superfície da zircônia estaria mais fragilizada que o filme .

O conjunto de resultados obtidos a partir da análise do substrato e do filme, permite concluir que:

1. ocorre a formação de ZrC na superfície da zircônia no ambiente CVD. Este carboneto inibiria a difusão do carbono para o interior do substrato, propiciando as condições para o início da nucleação dos grãos de diamante;
2. o ambiente CVD promove a redução parcial da zircônia na superfície em contato com o plasma, uma vez que o substrato fica cinza metálico. A presença de sub-óxidos facilita a ligação de hidroxilas à superfície as quais, por sua vez, também promovem a nucleação do diamante;
3. resíduos de composto contendo zircônio ( $ZrO_{2-x}$  ou ZrC) foram identificados na superfície do filme que estava em contato com o substrato. Estes resíduos apresentam-se como protuberâncias localizadas e pequenas ( $<1\mu m$ ) na superfície do filme.

A alta cristalinidade do filme de diamante depositado sobre a  $ZrO_2$  PE estaria relacionada à reatividade da  $ZrO_2$  PE com as espécies ativadas do plasma, criando condições propícias para a nucleação de grãos de diamante com poucos defeitos. A alta mobilidade do oxigênio na  $ZrO_2$  PE devido à presença de vacâncias na sua estrutura, associada ao gradiente térmico no substrato, é, provavelmente responsável pelo ataque químico do oxigênio na interface filme/substrato. Este ataque seria intensificado após o fechamento do filme, quando a superfície do substrato não está mais exposta ao hidrogênio. O oxigênio, além de provocar a remoção de regiões defeituosas via formação de CO e  $CO_2$ , acabaria fragilizando o contato filme/diamante soltando o filme.

Na próxima seção será apresentado o modelo proposto para a não aderência do filme no substrato de  $ZrO_2$  PE.

## 6.2 Modelo Proposto para a Não Aderência do Filme ao Substrato

O objetivo deste trabalho é tentar explicar o mecanismo pelo qual o filme de diamante cresce não aderido sobre a  $ZrO_2$  PE e com alta cristalinidade tanto na

superfície em contato com o plasma quanto em contato com o substrato. Nesta seção é descrito esquematicamente um modelo proposto para tal comportamento, comparando os resultados obtidos experimentalmente com resultados encontrados na literatura. O modelo segue um perfil qualitativo devido à dificuldade de modelar o sistema complexo que é o ambiente CVD e a alta reatividade que ocorre no interior do substrato.

A zircônia parcialmente estabilizada possui a peculiaridade de possuir vacâncias de oxigênio em sua estrutura, motivo pelo qual é utilizada em dispositivos como condutora iônica. No caso do uso como substrato para deposição de filmes de diamante CVD, considerando a reatividade do ambiente, estas vacâncias poderiam desempenhar um papel importante, diferenciando o comportamento deste substrato dos demais.

O processo de deposição inicia-se com a exposição da superfície do substrato a um plasma de hidrogênio. Esta superfície atinge tipicamente  $900^{\circ}\text{C}$ , enquanto a base do substrato, refrigerada, permanece em  $200^{\circ}\text{C}$ . Como consequência, ocorre a redução apenas na superfície do substrato, que adquire coloração cinza metálica e que de isolante passa a condutora elétrica. Esta redução ocorre durante, tipicamente, 15 minutos, que é o tempo necessário para atingir as condições de pressão e temperatura do plasma no interior do reator, adequados à nucleação do diamante. Nestas condições são introduzidos  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$  no reator em quantidades muito pequenas (300:30:3 sccm, correspondente à  $\text{H}_2:\text{CH}_4:\text{O}_2$ , respectivamente). A alta energia provoca a dissociação dessas moléculas e inicia-se o processo de nucleação do diamante. Da literatura, sabe-se que átomos de carbono aceleram o processo de redução da zircônia [100, 101].

Lindlbauer e colaboradores [10] realizaram um estudo sistemático sobre a deposição de diamante CVD em diferentes tipos de substratos. Segundo os autores, geralmente ocorre uma forte aderência entre o filme e aqueles substratos para os quais ocorre a formação de uma camada de carboneto na interface durante a deposição, como é o caso do silício e em carboneto de titânio [98].

A figura 5.5 mostra um padrão de difração do substrato após 30 min de deposição. Observa-se o início da formação de  $\text{ZrC}$  na superfície do substrato em contato com o plasma. Este resultado sugere que os átomos de carbono provenientes do plasma são primeiramente consumidos para a redução adicional dos sub-óxidos resultantes da ação do H, e para a formação do carboneto. Estas reações devem ocorrer apenas na parte superior do substrato, a qual está em uma temperatura elevada o suficiente para promovê-las. Depois de um certo tempo, deve ocorrer uma saturação desta superfície e, então, a probabilidade de nucleação de diamante

aumenta. Os núcleos crescem pela incorporação adicional de átomos de carbono até que, eventualmente, o filme coalesça. A partir deste momento a interação do plasma com a superfície do substrato deve ser minimizada e a energia é canalizada para o crescimento do filme em espessura. Antes do filme coalescer, observa-se que os grãos permanecem aderidos ao substrato.

O modelo proposto para a liberação do filme do substrato, apesar da formação de carboneto, está relacionado à mobilidade do oxigênio através das vacâncias existentes na zircônia parcialmente estabilizada. Este oxigênio teria origem no processo de redução da zircônia e no plasma. Na interface entre o filme de diamante, em seu estágio inicial, e o substrato à alta temperatura, este oxigênio atacaria quimicamente a superfície inferior do filme, através da formação, por exemplo, de  $\text{CO}_2$ . Este ataque químico soltaria os pontos de contato do filme com o substrato e auxiliaria no processo de remoção dos átomos de carbono que não fizessem parte de núcleos de diamante (carbono amorfo ou grafítico residual). Este efeito seria responsável pela excelente cristalinidade observada nas duas superfícies do filme depositado na  $\text{ZrO}_2$  PE.

O efeito do ataque químico do oxigênio para polimento do diamante é referido na patente [59], na qual uma base de zircônia submetida à alta temperatura é utilizada para promover o fluxo de oxigênio até a superfície do filme de diamante. Os autores relatam a formação do gás  $\text{CO}_2$  como o produto da limpeza do diamante pelo oxigênio. O mesmo foi observado pela ação do metano na zircônia no trabalho de Mims [60]. É provável que um mecanismo semelhante ocorra durante a deposição do filme de diamante no processo CVD.

A deposição sem inclusão de oxigênio no reator, ou seja, onde a composição dos gases é apenas metano e hidrogênio, resulta em um filme igualmente solto e de boa cristalinidade. Este resultado mostra que, se a hipótese sobre a ação do oxigênio estiver correta, este deve ser originado prioritariamente pelo processo de redução da zircônia. Para investigar esta possibilidade, foi realizado um experimento com um substrato de  $\text{ZrO}_2$  PE recoberto com um filme fino de platina, pois esta apresenta baixa permeabilidade ao oxigênio e alta permeabilidade para o hidrogênio. A densidade de nucleação foi muito baixa e o filme ficou aderido ao substrato. A figura 6.1 mostra o espectro Raman deste filme, onde o pico do diamante é pouco intenso e há uma banda associada a carbono não cristalino, na região  $\sim 1400\text{cm}^{-1}$ . Esses resultados corroboram o modelo da ação do oxigênio, oriundo da redução da  $\text{ZrO}_2$ , para o grau de cristalinidade do filme.

Portanto, a particularidade do substrato de  $\text{ZrO}_2$  PE que seria favorável à deposição de um filme de diamante auto-sustentado solto e de boa cristalinidade,

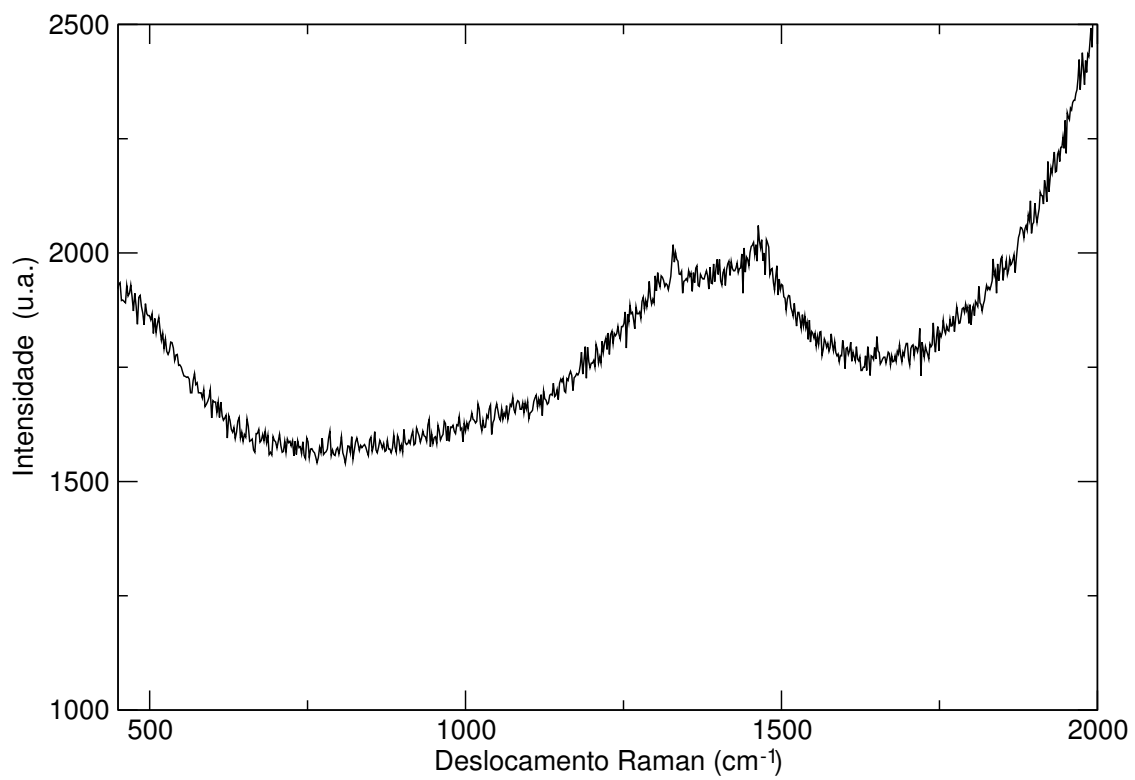
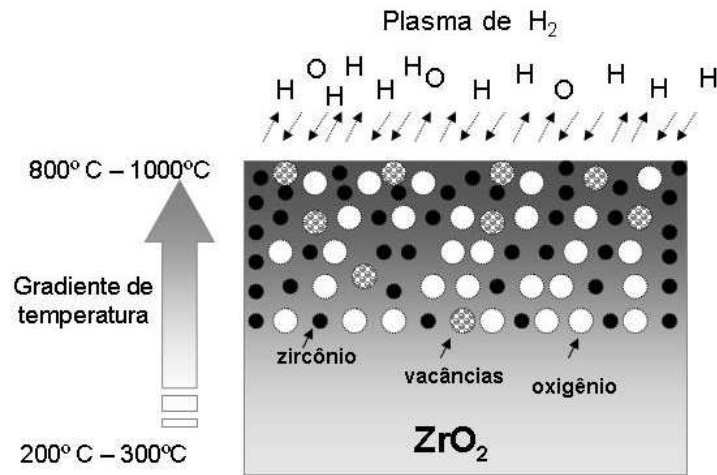


Figura 6.1: *Espectro Raman do filme de diamante crescido em filme fino de platina depositado sobre ZrO<sub>2</sub> PE.*

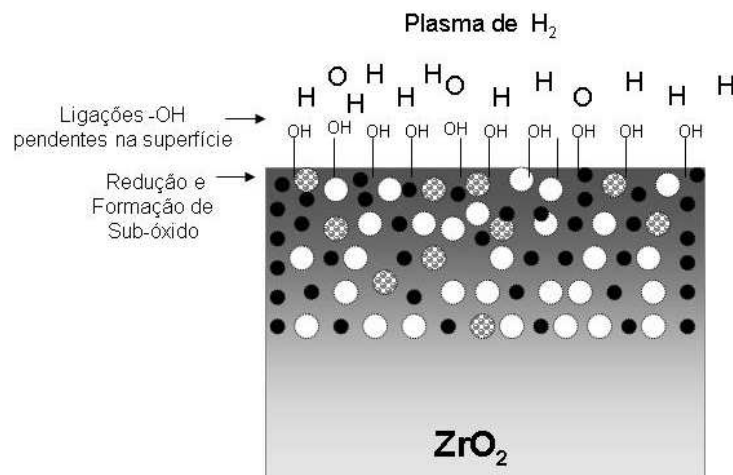
é a existência de vacâncias de oxigênio e a própria geração de oxigênio pela redução no ambiente CVD. Estes processos são efetivos apenas na superfície do substrato em contato com o plasma, que está em alta temperatura. O restante do substrato mantém sua estrutura inalterada.

É importante notar que este comportamento não acontece para outras cerâmicas óxidas investigadas, mesmo quando ocorre a formação de carbonetos. O que a  $ZrO_2$  PE tem de diferente é a existência de vacâncias de oxigênio que devem auxiliar os mecanismos difusivos envolvidos. Um comportamento semelhante, de descolamento do filme, foi observado, entretanto, para deposição em nióbio [99]. Neste caso, o mecanismo estaria associado ao papel de hidrogênio na interface, uma vez que haveria a formação de hidretos na interface, os quais são frágeis e romperiam devido à diferença nos coeficientes de expansão térmica do substrato e do filme [46].

As figuras a seguir representam esquematicamente as etapas envolvidas na nucleação e crescimento do filme de diamante na  $ZrO_2$  PE, de acordo com o modelo proposto.

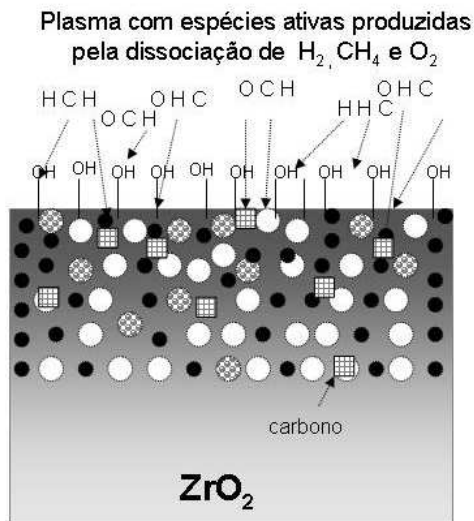


a) O plasma de hidrogênio atômico provoca uma redução parcial na zircônia apenas na superfície do substrato em contato com o plasma. Há um gradiente de temperatura entre a superfície em contato com o plasma e a base que é resfriada. Por isto a reação do substrato com as espécies do plasma não ocorre em todo o volume da zircônia. Este gradiente permanece durante todo o processo de deposição.

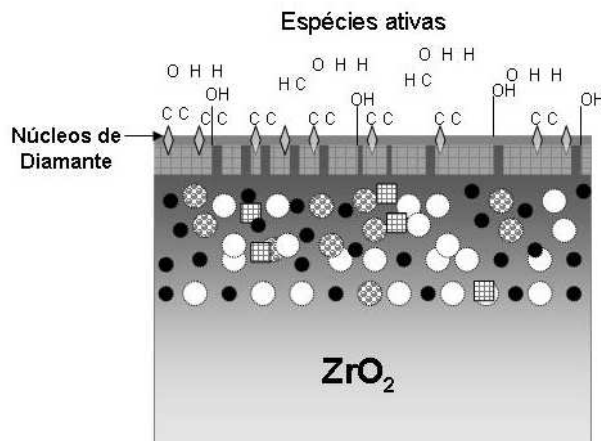


b) Com a ação do hidrogênio na superfície ela fica mais suscetível a reações [65] de forma a permitir que espécies como hidroxilas estejam pendentes e possam difundir-se para o interior do substrato.

Figura 6.2: As figuras a e b descrevem as etapas iniciais do modelo proposto para a nucleação e crescimento do filme na zircônia.



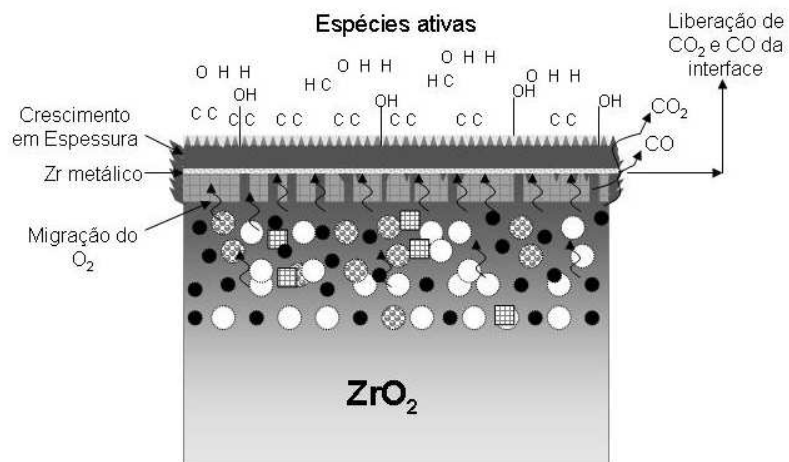
c) Com a introdução de  $CH_4$  e  $O_2$  no plasma há mais espécies atômicas que atingem o substrato e a diversidade dessas aumenta. O processo de redução proporciona ligações do tipo -OH na superfície e auxilia a reatividade do carbono com o substrato [65].



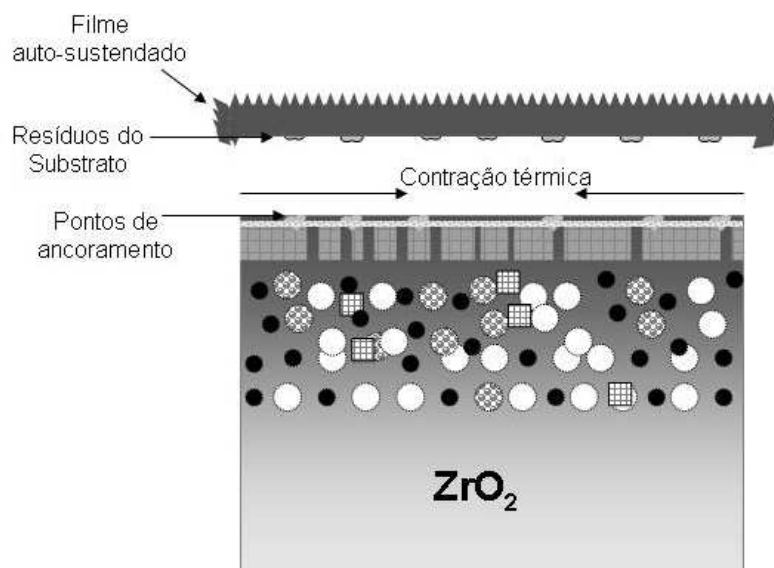
d) Em menos de 15 min formam-se regiões de carboneto de zircônio e as espécies ativas continuam a reagir com o substrato. A presença do carboneto de zircônio diminui a difusão de carbono para o interior do substrato, de forma que o excesso acaba nucleando grãos de diamante. As hidroxilas presentes na superfície auxiliam na formação de grãos com alta cristalinidade. O processo é dinâmico e contínuo.

Figura 6.3: As figuras c e d descrevem as etapas intermediárias do modelo proposto para a nucleação e crescimento do filme na zircônia.





e) Em pouco tempo o filme coalesce, ou seja, recobre toda a superfície. Com a adição contínua de carbono o filme cresce em espessura e a interface filme/zircônia continua reagindo, mas com menos intensidade devido à própria barreira imposta pelo filme. O oxigênio presente no substrato reage com a interface do filme atacando e limpando quimicamente, sendo eliminado na forma de gás.



f) Durante o processo de resfriamento não há mais inserção de  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$  no plasma, o qual é mantido apenas com hidrogênio. Como a expansão térmica do filme é diferente da do substrato, ele acaba desprendendo da superfície. Como os pontos de ancoramento estão fracamente ligados ao substrato, o filme solta-se totalmente, mantendo-se íntegro.

Figura 6.4: As figuras e e f descrevem as etapas finais do modelo proposto para a nucleação e crescimento do filme na zircônia.

## 6.3 Aspectos Termodinâmicos do Modelo

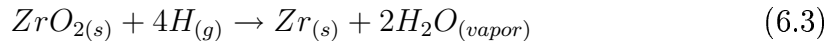
Nesta seção, serão apresentados resultados obtidos a partir da termodinâmica para as energias necessárias na formação de alguns dos compostos relacionados ao processo CVD em zircônia.

Para realização dos cálculos considerou-se a energia livre de Gibbs, ou seja, o potencial químico das reações na temperatura média de deposição de 970°C, na qual o substrato encontra-se à pressão constante. Os valores para os potenciais químicos são tabelados para substâncias puras [102], de forma que a energia total da reação foi calculada como sendo a diferença do potencial químico dos produtos e dos reagentes (equação 6.1), e, levando em conta o número de moles ( $\nu$ ) das substâncias puras participantes da reação (equação 6.2) [103]:

$$\Delta\mu = \mu_{produtos}^o - \mu_{reagentes}^o \quad (6.1)$$

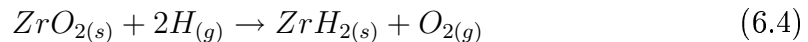
$$\mu_{produtos}^o = \sum \nu\mu^o \quad (6.2)$$

As reações químicas que podem ocorrer durante o processo de deposição e as respectivas energias estão descritas seguindo as etapas do processo. Primeiramente ocorre a redução da zircônia pela ação exclusiva do plasma de hidrogênio atômico. Considerando a formação de zircônio metálico:



$$\Delta\mu = -104kJ/mol$$

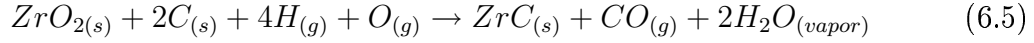
Este resultado indica que a reação é energeticamente favorável. Já a reação para a formação de hidreto de zircônio conduz a um resultado não favorável:



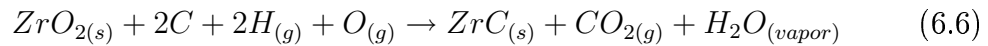
$$\Delta\mu = 587kJ/mol$$

O processo de redução parcial da  $ZrO_2$  PE pela ação do hidrogênio deve gerar, também, sub-óxidos do tipo  $ZrO_{2-x}$ . Porém não foi possível calcular a variação de energia livre para este caso, uma vez que não foram encontrados os parâmetros termodinâmicos necessários.

Para a formação do ZrC, após a introdução de CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> no plasma, a seguir estão duas das possíveis reações com as respectivas energias:

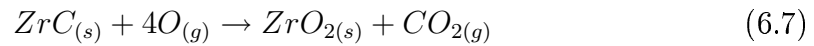


$$\Delta\mu = -1723kJ/mol$$

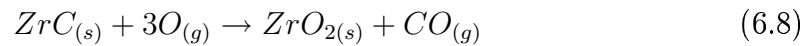


$$\Delta\mu = -1566kJ/mol$$

Concomitante à formação do ZrC ocorre o processo de oxidação do ZrC, com um ganho energético de:



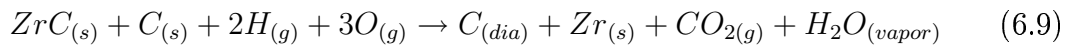
$$\Delta\mu = -1774kJ/mol$$



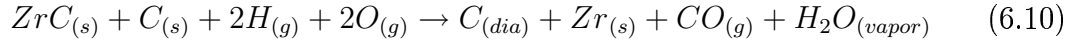
$$\Delta\mu = -1397kJ/mol$$

Ambos processos podem ocorrer próximo à interface com o filme.

Considerando a nucleação de diamante e a formação do zircônio metálico:



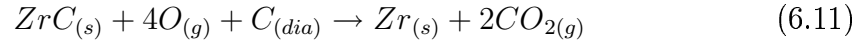
$$\Delta\mu = -873kJ/mol$$



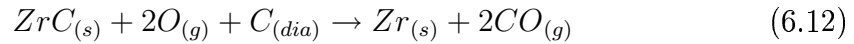
$$\Delta\mu = -1251kJ/mol$$

Observa-se que a redução do carboneto metálico e a formação do carbono diamante são termodinamicamente possíveis, de forma que é sustentável a hipótese sobre a reatividade do oxigênio com a interface do filme e substrato para a liberação do filme. A formação do zircônio metálico é consistente com a ausência de ligações ZrC na análise XPS da região nanométrica na superfície do substrato.

Após a coalescência do filme, o efeito do ataque do oxigênio seria:



$$\Delta\mu = -1328kJ/mol$$



$$\Delta\mu = -592kJ/mol$$

# Capítulo 7

## Conclusões

A grande motivação para realização deste trabalho foi o estudo da alta cristalinidade do filme de diamante crescido sobre a ZrO<sub>2</sub> PE e a não aderência do filme ao substrato. A busca pela compreensão dos mecanismos responsáveis pela completa liberação do filme no processo CVD oportunizou um interessante estudo sobre superfícies e interfaces. O uso de diferentes técnicas analíticas tornou possível obter informações sobre diferentes camadas ao longo da espessura do substrato.

A não aderência do filme ao substrato possibilitou análises independentes, do substrato e do filme. Com relação ao substrato, observou-se que várias alterações são induzidas na superfície sobre a qual o filme cresce, enquanto a outra superfície, resfriada, permanece inalterada durante o processo.

As diferentes técnicas utilizadas forneceram informações sobre distintas regiões em relação à superfície da zircônia. A difração de raios x permitiu análises de 1  $\mu$ m até 50  $\mu$ m, revelando a formação do carboneto de zircônio e alteração das fases cristalinas da zircônia. A espectroscopia Raman (5  $\mu$ m) mostrou que há carbono amorfo na superfície do substrato após a deposição. A análise por XPS, correspondente a alcances mais superficiais ( $\sim$ 5nm), identificou a presença de ligações do tipo zircônio metálico, zircônia, hidroxilas e carbono. Não foi detectada, entretanto, a presença de carboneto de zircônio por esta técnica.

A densidade de nucleação de diamante é alta na zircônia quando comparada a outros materiais. Observou-se, além disso, um aumento da densidade de nucleação em substratos de zircônia utilizados em inúmeras deposições. Este aumento estaria relacionado à proporção relativa de carboneto de zircônio, que também aumenta com o tempo de deposição e, possivelmente, à existência de sementes de diamante oriundos das deposições anteriores. Esta intercamada de carboneto provavelmente inibe a difusão de carbono para o interior do substrato, aumentando a densidade de nucleação.

O fato do XPS não identificar o carboneto de zircônio na camada superficial ( $\sim 5\text{nm}$ ), juntamente com o fato da  $\text{ZrO}_2$  PE possuir vacâncias de oxigênio, indica que ocorre a migração de oxigênio pelo interior do substrato, após a coalescência do filme, que reage com o carboneto, consumindo o carbono através de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ , gerando óxido de zircônia, além de zircônio metálico. Concomitantemente, o filme de diamante também estaria sendo quimicamente atacado pelo oxigênio, eliminando carbono amorfo e grafítico da interface, e separando o filme do substrato.

As análises da superfície do filme em contato com o substrato mostraram pequenas regiões, esparsas, correspondentes a resíduos do substrato, de acordo com resultados de EDS e RBS. Provavelmente estas regiões eram pontos de ancoramento do filme na superfície, relacionados ao relevo do substrato. Estes pontos acabam rompendo pequenas regiões da superfície do substrato durante o resfriamento do sistema. Um melhor acabamento da superfície do substrato diminui este efeito.

A partir dos resultados obtidos das diferentes técnicas utilizadas neste trabalho, e das características ímpares do substrato de zircônia parcialmente estabilizada, formulou-se um modelo para o crescimento dos filmes de diamante auto-sustentados sobre o substrato de  $\text{ZrO}_2$  PE. O modelo descreve o processo a partir da redução da zircônia pela ação do hidrogênio atômico, seguida pela formação de uma camada estável de carboneto de zircônio e sub-óxidos. Os primeiros núcleos de diamante seriam formados após a saturação de carbono na superfície. Após a coalescência do filme, este acaba crescendo em espessura pela incorporação adicional de átomos de carbono. A partir deste momento, a região de interface deixa de ser exposta diretamente ao plasma. O oxigênio no interior do substrato migraria para a interface devido a um gradiente químico e térmico, atacando quimicamente esta região. Como consequência, seriam eliminadas regiões defeituosas do filme e haveria o descolamento do mesmo às custas da formação de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ .

Foram realizados alguns cálculos termodinâmicos simples que corroboram o modelo proposto no que diz respeito aos compostos formados no substrato. A complexidade do processo CVD, totalmente fora do equilíbrio termodinâmico, dificulta a modelagem teórica da dinâmica do processo. Seria interessante calcular a difusão de carbono e oxigênio na  $\text{ZrO}_2$  em função do gradiente da temperatura. Um modelo mais detalhado do que ocorre no processo poderia ser realizado se fosse levado em consideração o fluxo de carbono e oxigênio no interior do substrato em função do gradiente temperatura.

Do ponto de vista de aplicações tecnológicas, os resultados deste trabalho serviram para introduzir a zircônia parcialmente estabilizada como um excelente subs-

trato para o crescimento de filmes auto-sustentados de diamante CVD. Estes filmes poderão ser produzidos com perfis complexos a partir da conformação do substrato cerâmico. Uma das possíveis aplicações corresponde à utilização dos filmes de diamante para recobrir superfícies de metal duro para a produção de ferramentas diamantadas. Recentemente foi desenvolvido, no LAPMA, um processo para promover a aderência do filme ao substrato de metal duro utilizando processamento em altas pressões e altas temperaturas.

Como propostas para trabalhos futuros, encontram-se:

- Realização de medidas de XPS no substrato antes do filme de diamante coalescer. Neste caso, além de ligações Zr-Zr e Zr-O, deveriam ser observadas, também, ligações do tipo Zr-C.

- Realização de medidas de espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS) para analisar a composição química da superfície do substrato de zircônia após a deposição e comparar com os resultados de XPS;

- Realização de cálculos termodinâmicos, considerando fluxos de oxigênio e carbono, para modelar o mecanismo proposto para a liberação do filme do substrato;

- Realização de medidas de microscopia eletrônica de transmissão no filme e no substrato para analisar os perfis dos elementos presentes. Estas medidas deveriam ser feitas antes e depois do filme de diamante coalescer.

- Crescimento de filmes espessos para realização de medidas de espectroscopia Raman de perfil para investigar se é possível distinguir a região de ataque químico do oxigênio na base do filme, que estava em contato com o substrato.

- Crescimento de filmes sobre substratos com perfil complexo para comprovar a possibilidade de produzir filmes para aplicações particulares.

# Apêndice A

## Dados Comparativos

Dados comparativos da deposição em silício e em zircônia. A tabela A.1 contém dados comparativos entre a deposição do filme de diamante CVD depositado em silício e em zircônia parcialmente estabilizada, a tabela A.2 apresenta algumas características dos carbonetos formados na deposição em zircônia e na deposição em silício, respectivamente.

As figuras A.1 (a) e (b) mostram os espectros Raman do filme de diamante depositado em Si, em (a) a superfície do crescimento e em (b) a superfície em contato com o substrato.

E, a figura A.2 mostra o espectros Raman do filme de diamante depositado em carboneto de zircônio [8].

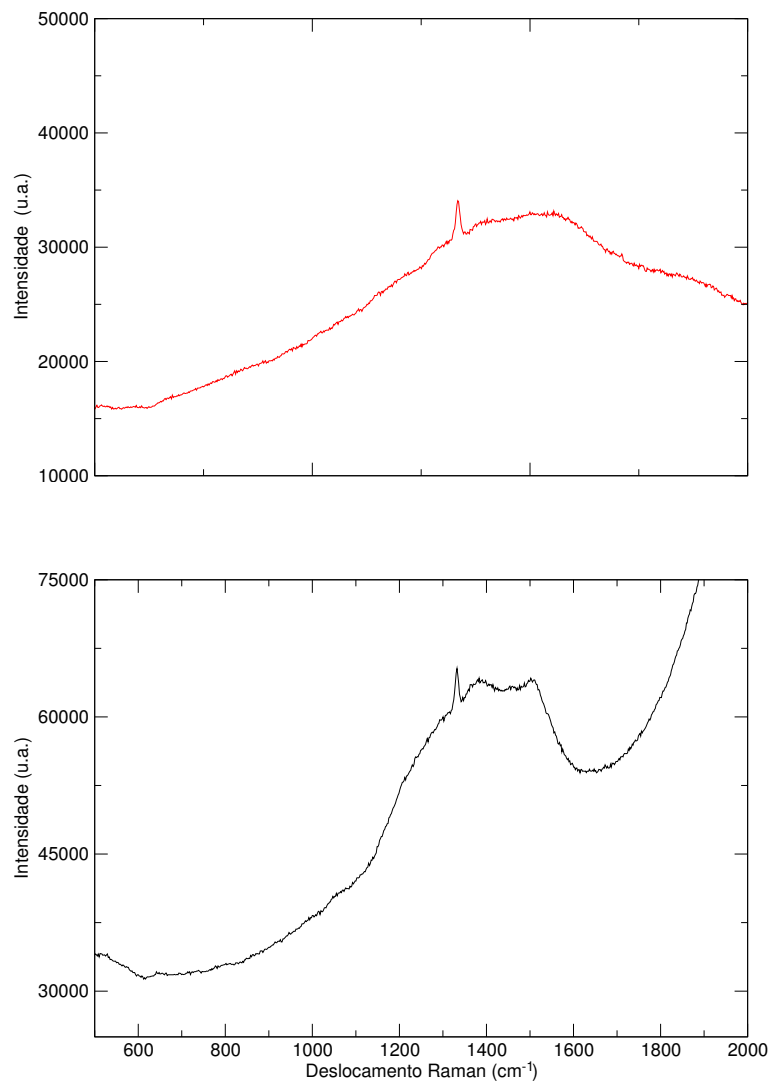
	Compacto de ZrO <sub>2</sub> PE	Monocristal de Si
Custo	Alto	Alto
Reutilização	Sim	Não
Pré-tratamento	Não	Sim
Nucleação sem tratamento prévio	10 <sup>7</sup> grãos/cm <sup>2</sup>	10 <sup>4</sup> grãos/cm <sup>2</sup>
Estrutura Cristalina	tetragonal	cúbico
Parâmetro de Rede (Å)	a = 3,6 e c= 5,17	a=5,43
Condutividade Térmica (W/m°C)	2,93	0,422
Ataque ácido	Não	Sim
Conformabilidade	Sim	Não
Raman superfície crescimento	alta cristalinidade	alta cristalinidade
Raman superfície substrato	alta cristalinidade	baixa cristalinidade
Intercamada	ZrC	SiC

Tabela A.1: *Dados comparativos entre deposição em monocristal de Si e em ZrO<sub>2</sub>PE.*



	ZrC	SiC
Condutividade Térmica (W/m°C)	21	40
Expansão térmica ( $10^{-6}/^{\circ}\text{K}$ )	4,44	4,9
Estrutura Cristalina	cúbico	cúbico

Tabela A.2: Tabela comparativa entre a intercamadas: SiC e ZrC.



(b)

Figura A.1: Espectro Raman dos filmes de diamante crescidos sobre o substrato de silício. (a) superfície de crescimento do filme, (b) superfície em contato com o substrato.

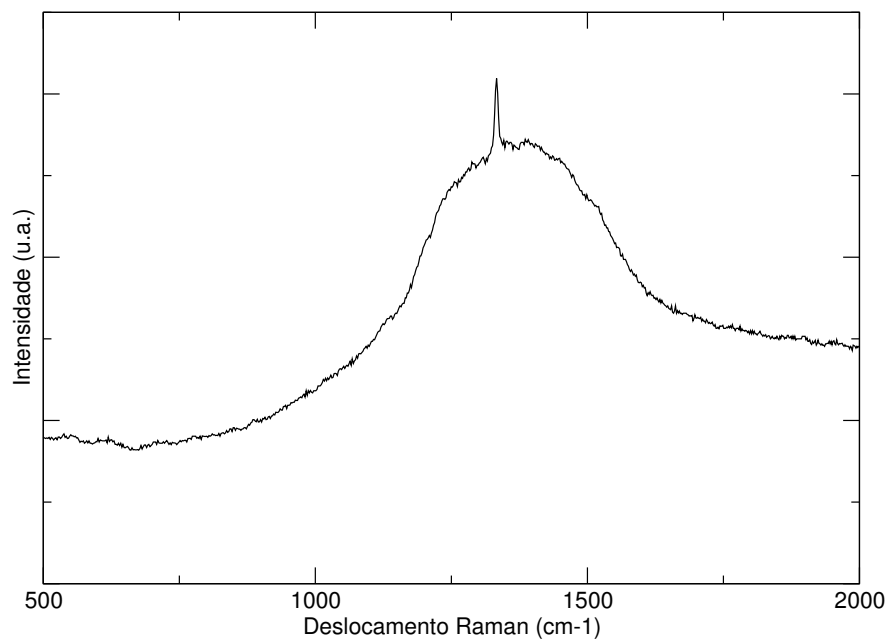


Figura A.2: *Espectro Raman do filme de diamante crescido em ZrC [8].*

## Referências Bibliográficas

- [1] SUSSUMAN, R. S. et al. A review of the industrial applications of CVD diamond. In: INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON DIAMOND, CUBIC BORON NITRIDE AND THEIR APPLICATIONS, 2000, Vancouver, Canada. Proceedings of the...2.ed. Skyland: Industrial Diamond ASSN of America, 2000. p.271-280.
- [2] RISTIC, G. S.; BOGDANOV, Z. D.; ZEC, S.; ROMOEVIC, N.; MITROVIC, D. Z.; MILJANIC, S. S.; Effect of the substrate material on diamond CVD coating properties, *Materials Chemistry and Physics*, v.80, p.529 -536, 2003.
- [3] WOLDEN, C. A.; DRAPER, C. E.; SITAR, Z.; PRATER, J. T.; The influence of reactant composition and substrate material on the combustion synthesis of diamond, *Journal of Materials Research*, v.14, n.1, p.259-269, 1999.
- [4] ARNAULT, J. C.; DEMUYNCK, L.; SPEISSER, C.; NORMAND, F.L.; Mechanismos of CVD diamond nucleation and growth on mechanically scratched Si(100) surfaces. *European Physical Journal B*, v.11, n.2, p.327 -343, 1999.
- [5] FRITZEN, C. L.; *Estudo da nucleação do diamante obtido por deposição química a vapor*. 1996. 141f. Tese - (doutorado em ciências) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.
- [6] FRITZEN, C. L.; BALZARETTI, N. M.; LIVI, R. P.; SOUZA, J. P., JORNADA, J. A. H.; Diamond nucleation suppression in chemical vapor deposition process. *Diamond and Related Materials*, v.8, p. 2110-2117, 1999.
- [7] ZORZI, J. E.; *Produção de peças cerâmicas avançadas com perfil complexo*. 2001. Tese - (doutorado em Ciências do Materiais) - Instituto de Física - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

- [8] LUCCHESE, M. M. *Estudo exploratório da deposição de filmes de diamante em alguns substratos cerâmicos*. 2002. 126 f. Dissertação - (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
- [9] CORAT, E. J.; NONO, V. J.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; LEITE, N. F.; GONÇALVES, R.D.; BELLINATI, C. E.; CVD diamond deposition on Ce-TZP ceramics. *Electrochemical Society Proceedings*, v.95-4, p.255-260.
- [10] LINDLBAUER, A.; HAUBNER, R.; LUX, B.; Diamantabscheidung auf keramischen materialien mit der heibdrahtmethode. *Wear*, v.159, p.67-77, 1992.
- [11] KANETKAR, S. M.; KULKARNI, A. A.; VAIDYA, A.; VISPUTE, R. D.; OGALE, S. B.; KSHIRSAGAR, S. T.; PURUNDARE, S. C.; Diamond nucleation on epitaxially grown Y-ZrO<sub>2</sub> layers on Si (100). *Applied Physics Letters*, v.63, n.6, p.740-742, 1993.
- [12] BALZARETTI, N. M.; LUCCHESE, M. M.; FRITZEN, C. L.; PEREIRA, A. S.; JORNADA J. A. H., ZORZI, J. E. *Processo de preparação de filme de diamante auto-sustentado e filme de diamante assim produzido*, 2002 Patente: Privilégio de Inovação PI 0206618-1, procedimento de preparação de filme de diamante. 02 de setembro de 2002 (Depósito).
- [13] LUCCHESE, M. M.; FRITZEN, C. L.; PEREIRA, A. S.; JORNADA, J. A.; BALZARETTI, N. M.; Partially stabilized zirconia substrate for chemical vapor deposition of free-standing diamond films. *Diamond and Related Materials*, v. 16, n.10, p.1605 - 1610, 2005.
- [14] CHOY, K. L.; Chemical vapor deposition; *Progress in Materials Science*, v.48, p.57-170, 2003.
- [15] BINGHAI, L.; GU, H.; CHEN, Q.; Preparation of nanosized Mo powder by microwave plasma chemical vapor deposition method. *Materials Chemistry and Physics*, v.59, p.204-209, 1999.
- [16] MIRKARIMI, P. B.; MCCARTY, K. F.; MEDLIN, D. L.; Review of advances in cubic boron nitride film synthesis. *Materials Science and Engineering*, v.R21, p.47-100, 1997.

- [17] WANG, S. F.; WANG Y. R.; PU, J. C.; SUNG, J. C.; Interface study of diamond films grown on silicon (100); *Thin Solid Films*; v.498, p.224-229, 2006.
- [18] ABE, T. et al. Formation of 250-  $\mu\text{m}$  - diameter diamond crystals by combustion flame method: effects of preformation of molybdenum oxide on substrate. *Journal of Applied Physics*, v.73, n.2, p. 971-976, Jan. 1993.
- [19] BACHMANN, P.K. Plasma CVD techniques for low pressure synthesis of diamond: an overview. In: DAVIES, G. (Ed.). *Properties and growth of diamond*. London: INSPEC, 1994. p. 349-375.
- [20] KIM, J. S. et al. The morphology changes in diamond synthesized by hot-filament chemical vapor deposition. *Journal of the Applied Physics*, v. 67, n.7, p.33543356, Apr. 1990.
- [21] SHARDA, T.; MISRA, D. S.; AVASTHI; D. K.; Hydrogen in chemical vapour deposited diamond films. *Vacuum*, v.47, n.11, p.1259-1264, 1996.
- [22] TANG, C. J.; NEVES, A. J.; FERNANDES, A.J.S.; Study of the effect of O<sub>2</sub> addition on hydrogen incorporation in CVD diamond; *Diamond and Related Materials*, v.13, p.208-208, 2004.
- [23] LIOU, Y. et al. The effect of oxygen in diamond deposition by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Materials Research*, v.5, n. 11, p.2305-2312, 1990.
- [24] SAKAGUCHI, I.; NISHITANI-GAMO, M.; LOH, K. P.; YAMAMOTO, K.; HANEDA, H.; ANDO, T.; Effect of oxygen addition on boron incorporation on semiconducting diamond CVD. *Diamond and Related Materials*, v.7, p.1144-1147, 1998.
- [25] YOUNG, T.; LIU, T.; JUNG, D.; HSI, T.; Microstructural and electric studies of nitrogen doped diamond thin films grown by microwave plasma CVD. *Surface & Coatings Technology*, v.200, p.3145-3150, 2006.
- [26] AZEVEDO, A.F.; MENDES DE BARROS, R.C.; SERRANO, S. H. P.; FERREIRA, N. G.; SEM and Raman analysis of boron-doped diamond coating on spherical textured substrates. *Surface & Coatings Technology*, v.200, p.5937-5977, 2006.

- [27] PEHRSSON, P. E.; CELLI, F. G.; BUTLER, J.E. *Chemical Mechanisms of Diamond CVD*. In: DAVIS, R. F. (Ed.) *Diamond Films and Coatings*. Park Ridge: Noyes Publications, 1993. cap.3; p.68-133.
- [28] YODER, M. N.; *Diamond Properties and Applications*, In. DAVIS, R. F. (Ed.) *Diamond Films and Coatings*. Park Ridge: Noyes Publications, 1993. cap.1; p.1-28.
- [29] KULISH, 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.
- [30] DEUERLER, F.; VAN DER BERG, H.; TABERSKY R.; FREUNDLIEB, A.; PIES, M.; BUCK, V.; Pretreatment of substrate surface for improved adhesion of diamond films on hard metals cutting tools. *Diamond and Related Materials*, v.5, p.147- 1489, 1996.
- [31] CAPPELLI, E.; PINZARI, F.; ASCARELLI, P.; RIGHINI, G.; Diamond nucleation and growth on different cutting tool materials: influence of substrate pre-treatments, *Diamond and Related Materials*, v.5, p.292 - 298, 1996.
- [32] CHRISTIAN, J. W.; *The Classical Theory of Nucleation*. In: *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. 2nd ed. Oxford, Pergamon Press, 1981, p. 418.
- [33] HWANG, N.; JEON, I.; KIM, D. Charged Cluster Model as a New Paradigm of Crystal Growth. *Journal of Ceramic Processing Research*, Washington, v.1, n.1, p.34 - 44, Nov. 2000.
- [34] OLSON, J. M.; WINDISCHMANN H.; The development of high-performance CVD diamond coated cutting tool inserts. *Diamond Films and Technology*, v.8, n.2, p. 105-124, 1998.
- [35] KASUGAI, A.; BRAZ, O., BRANDON, J. R., BEALE, A.; Chemical vapor deposition diamond window for high-power and long pulse millimeter wave transmission. *Review of Scientific Instruments*, v.69, n.5, p.2160, 1998.
- [36] LUX, B.; HAUBNER, R.; Diamond deposition on cutting tools. *Ceramics International*, Faenza, v.22, n.4, p.347-351, 1996.

- [37] SINGH, J.; Nucleation and Growth Mechanism of Diamond During Hot-Filament Chemical Vapour Deposition. *Journal of Materials Science*, London, v.29, n.10, p.2761-2766, 1994.
- [38] LAMBRECHT, W. R. T.; LEE, C. H.; SEGALL, J. C.; Diamond nucleation by hydrogenation of the edges of graphitic precursors, *Nature*, v.364, n.6438, p.607-610 1993.
- [39] TERNYAK, O.; AKHVLEDIANI, R.; HOFFMAM, A.; Evolution and properties of adherent diamond films with ultra high nucleation density deposited onto alumina, *Diamond an Related Materials*, n.14, p.144-154, 2005.
- [40] DUA, A. K.; ROY, M.; NUWAD, J.; GEORGE, V. C.; SAWANT, S. N.; Enhanced nucleation and post-growth investigation on HFCVD diamond films grown on silicon single crystals pretreated with Zr: diamond mixed slurry. *Applied Surface Science*, n.229, p.254-262, 2004.
- [41] LIU, H.; DANDY, D. S.; Studies on Nucleation Process in Diamond CVD: An Overview of Recent Development. *Diamond and Related Materials*, v.4, n.10, p.1173-1188, 1995.
- [42] FRENKLACH, M.; WANG, H.; Detailed surface and gas-phase chemical kinetics of diamond deposition. *Physical Review B*, v.43, n.2, p.1520-1545, 1991.
- [43] MATSUMOTO, S.; MATSUI, Y.; Electron microscopy observation of diamond particles grown from vapour phase. *Journal of Materials Science*, v. 18, n. 6, p. 1785-1783, June, 1983.
- [44] PIEKARCZYK, W. How and why the CVD diamond is formed: a solution of the thermodynamic paradox. *Journal of Materials Science*, v.33, n.13, p. 3443-3453, 1998.
- [45] BENNO L.; HAUBNER R.; Diamond as a wear-resistant coating. In: Davis, R. F. (Ed.). *Diamond Films and Coatings*. Park Ridge: Noyes Publications, 1993. cap.5, p. 183-243.
- [46] KOSKY, P.G.; ANTHONY, T.R.; Fracture-free release of CVD diamond, *Diamond and Related Materials*, v.5, p.1313-1317, 1996.
- [47] SCOTT, H. G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. *Journal of Materials Science*, v.10, n.9, p.1527-1535, 1975.

- [48] STEELE, B. C.H.; Oxygen ion conductors and their technological applications, *Materials Science and Engineering*, v.B13, p.79-87, 1992.
- [49] STEVENS, R. (Ed.). *Zirconia and zirconia ceramics*. Twickenham: Magnesium Elektron, 1986.
- [50] HEUER, A.H.; HOBBS, L. W. (Ed.); *Science and Technology of Zirconia*. v. 3, Columbus: American Ceramic Society, 1981.
- [51] OSBORNE, J. J.; HARRIS, I. L.; ROBERTS, G. T.; CHAMBERS, A. R.; Satellite and rocket-borne atomic oxygen sensors techniques, *Review of Scientific Instruments*, v.72, n.11, p.4025-4041, 2006.
- [52] OHTA, M.; WIGMORE, J. K.; NOBUGAI, K.; MIYASATO, T.; Influence of dopant ion on localized relaxation of an oxygen vacancy in stabilized zirconia. *Physical Review B*, v.65, p.174108-1/174108-8, 2002.
- [53] BROSSMANN, U.; KNÖNER, G.; SCHAEFER, H. E.; WÜRSCHUM, R.; Oxygen Diffusion in nanocrystalline  $ZrO_2$ . *Review Adv. Materials Science*, v.6, p.7-11, 2004.
- [54] SAWAGUCHI, N.; OGAWA, H.; Simulated diffusion of oxide ions  $YO_{1.5}$ - $ZrO_2$  at high temperature. *Solid State Ionics*, v. 128, p. 183-189, 2000.
- [55] FILAL, M. ; PETOT, C.; MOKCHAH, M.; CHATEAU, C.; CARPENTIER, J.L. Ionic Conductivity of Yttrium-doped Zirconia and the “Composite Effect”. *Solid State Ionics*, v. 80, p.27-35, 1995.
- [56] BUCKO, M. M. Ionic Conduitivity of  $CaO$ - $Y_2O_3$  Materials with Constant Oxygen Vacancy Concentration. *Journal of the American Ceramic Society*, v.24, p. 1305-1308, 2004.
- [57] NAKAGAWA, T.; SAKAGUCHI, I.; SHIBATA, N.; MATSUNAGA, K.; YAMAMOTO, T.; HANEDA, H.; IKUHARA, Y.; Oxygen diffusion blocking of single grain boundary in yttria-doped zirconia bicrystals, *Journal of Materials Science*, v.40, p.3185-3190, 2004.
- [58] FERRARI, S.; SCAREL, G.; Oxygen diffusion in atomic layer deposited  $ZrO_2$  and  $Hf_2$  thin films on Si (100). *Journal of Applied Physics*, v.96, n.1, p.144-149, 2004.



- [59] CUOMO J. J.; YEHODA, J. E.; Method for polishing a diamond film by reaction with oxygen transported to the film through a superionic conductor in contact with the film. US PATENT 5,797,653.
- [60] MIMS, C. A. Methane Activation by Surface Oxygen in Calcia-stabilized Zirconia. *Catalysis Letters*, v. 68, p.203-208, 2000.
- [61] ZHU, J.; OMMEN, J. G. VAN; BOUWMEESTER, H. J. M.; LEFFERTS, L. Activation of O<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on yttrium-stabilized zirconia for the partial oxidation of methane synthesis gas. *Journal of Catalysis*, n.233, p.434-441, 2005.
- [62] HAGEN, A.P.; Titanium, Zirconium and Hafnium. In: Inorganic Reactions and Methods, V. 12B, The formation of bonds to elements of Group IVB (C, Si, Ge, Sn, Pb), New York, VHC Publishers, 1991, p.311-312.
- [63] WILLIAMS, W. S.; Electrical properties of hard materials. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, v.17, p.21-26, 1999.
- [64] KITAOKA, H.; OZAWA K.; EDAMOTO, K.; OTANI, S.; The interaction of water with oxygen-modified ZrC (100) surfaces. *Solid State Communications*, n.118, p.23-26, 2001.
- [65] KITAOKA, H.; OZAWA K.; EDAMOTO, K.; OTANI, S.; Interaction of water and methanol with oxygen-modified ZrC(100) surfaces. *Surface Science*, n.518, p.225-233, 2002.
- [66] CULLITY, B. D.; Diffraction I: Directions of Diffracted Beams. In: *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, 1978. cap. 3, p 81-99.
- [67] KRAUS, W.; NOLZE, G.; Computer code powder cell for windows, v.2.4, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, 2000.
- [68] SKOOG D. A.; HOOLER, J. F.; NIEMAN, T. A. Raman spectroscopy. In: *principles of instrumental analysis*. Orlando: Saunders College Publishing, 1992. cap.18, p.429-444.
- [69] MARCUS, B.; FAYETTE, L.; MERMAUX, M.; ABELLO L.; LUCAZEAU G.; Analysis of the structure of multi-component carbon films by resonant Raman scattering. *Journal of Applied Physics*, v.76, n.6, p.3463-3470, 1994.

- [70] SOLINT, S. A.; RAMDAS, A. K.; Raman spectrum of diamond. *Physical Review B*, v.1, n.4, p. 1687-1698, 1970.
- [71] HUANG, S. M.; SUN, Z.; LU, Y. F.; HONG, M. H.; Ultraviolet and visible Raman spectroscopy characterization of chemical vapor deposition diamond films. *Surface and Coatings Technology*, n.151-152, p.263-267, 2002.
- [72] YOSHIKAWA, M.; KATAGIRI, G.; ISHIDA, H.; ISHITANI, A.; ONO, M.; MATSUMARA, K.; Characterization of crystalline quality of diamond films by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, n.55, v.25, p.2608-2610, 1989.
- [73] WATTS, J. F.; X-Ray Photoelectron Spectroscopy. In: WALLS, J.M.; SMITH, R.; (Eds.). *Surface Science Techniques*; p.5-25, 1994.
- [74] HAKEN, W.; WOLF, H. C.; X-Ray Spectra, Internal Shells. In: *The Physics of Atoms and Quanta, Introduction of Experiments and Theory*. Springer, 5 Ed., cap.18 p.309-322, 1996.
- [75] KWOK, R. W. M.; XPSPEAK, v.4.1, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, 2000.
- [76] CHU, W. K., MAYER, J. W., NICOLET, M. A.; Backscattering spectrometry. New York: Academic Press, 1978.
- [77] KRUG, C. *Superfícies porosas recobertas com metalocenos. Análise multivariada envolvendo caracterização com feixes de íons*. 2000. 122 f. Dissertação - (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
- [78] Jeol LTDA; Invitation to the SEM World (livreto editado pela Jeol).
- [79] LAWES, G.; SEM X-Ray Microanalysis - Instrumentation. James, A. M. (Ed.) In: *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. cap. 3, p.54-85, 1987.
- [80] Disponível em <[www.bme.ohio-state.edu/bmeweb3/afm](http://www.bme.ohio-state.edu/bmeweb3/afm)>. Acessado em 21/07/2006.
- [81] GIMENO, A.; COLILLA, P.; GODÍNEZ, M.; WSxM, v.4.0, Nanotec Electronica S. L., Madri, 2006.

- [82] RICHERSON, D. W.; Densification. In: *Modern Ceramic Engineering: properties, processing, and use in design*. 2nd Ed. cap.11, p.519-595.
- [83] Bio Scan, Optimas (R), v. 4.02, 1987.
- [84] SING K.; The use of nitrogen adsorption for the characterization of porous materials; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.187-188, p.3-9, 2001.
- [85] SHIMADA, S.; YOSHIMATSU, M.; INAGAKI, M.; OTANI, S.; Formation and Characterization of Carbon at the ZrC/ZrO<sub>2</sub> Interface by Oxidation of ZrC Single Crystals. *Carbon*, v.36, n.7-8, p.1125-1131, 1998.
- [86] WAGNER, C. D.; RIGGS, W. M.; DAVIS, L. E.; MOULDER, J. F.; Handbook of x-Ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie: Perkin - elmer, 1979.
- [87] BARRECA, D.; BATTISTON, G. A.; BERTO, D.; GERBASI, R.; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin films characterized by XPS. *Surface Science Spectra*, v.8, n.3, p.234-239, 2001.
- [88] BARRECA, D.; BATTISTON, G. A.; GERBASI, R.; TONDELLO, E.; ZANELLA, P.; Zirconium dioxide thin films characterized by XPS. *Surface Science Spectra*, v.7, n.4, p.303-309, 2000.
- [89] SASAKI, T. A.; BABA, Y. Chemical-state studies of Zr and Nb surfaces exposed to hydrogen ions. *Physical Review B*, v.31, n.2, p.791-797, 1985.
- [90] WANG, B.B.; WANG, W. L.; LIAO, K.L. XIAO, J.L.; Experimental and theoretical studies of diamond nucleation on silicon by biased hot filament chemical vapor deposition. *Physical Review B*, v.63, n. 085412, p.085412-1 - 085412-12, 2001.
- [91] EDELSTEIN, R. S.; GOUZMAN, I.; FOLMAM, M.; ROTTER, S.; HOFFMAM, A.; Surface carbon saturation as a means of CVD diamond nucleation enhanced, *Diamond and Related Materials*, v.8, p.139-145, 1999.
- [92] ALEKSEEV, E.V.; GORSHKOV, O.N.; CHUPRUNOV, E.V.; NOVIKOV, V.A.; KASATKIN, A.P.; FUKIN, G.K.; Investigation into the specific features of the changes in the crystal structure of stabilized zirconia upon thermochemical reduction, *Crystallography Reports*, v.51, n.4, p.632-635, 2006.

- [93] MATSUI K.; HORIKOSHI, H.; OHMACHI, N.; OHGAI M.; Cubic formation and grain-growth mechanisms in tetragonal zirconia polycrystal. *Journal of American Ceramics Society* , v.86, n.8, p.1401-1408, 2003.
- [94] EICHLER, A.; Tetragonal Y-doped zirconia: Structure and ion conductivity. *Physical Review B*, v.64, p. 174103-1 - 174103-8, 2001.
- [95] SNAIL, K. A.; MARKS, C. M. *In Situ* Diamond Growth Rate Measurement Using Emission Interferometry. *Applied Physics Letters*, v. 60, n. 25, p.3135-3137, 1992.
- [96] KNIGHT, D. S.; WHITE, W.B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *Journal of Materials Research*, v.4, n.2, p.385-393, 1989.
- [97] HAO, H. Q.; WANG, Y. L.; JIN, Z. H.; WANG, X. T.; Joining of zirconia to zirconia using Ag-Cu-Ti filler metal. *Journal of Materials Processing Technology*, v.52, p.238-247, 1995.
- [98] KÖPF, A.; HAUBNER, R.; LUX, B.; Double-layer coatings on WC-Co hard-metals containing diamond and titanium carbide/nitride, *Diamond and Related Materials*, v.9. p.494-501, 2000.
- [99] HINRICHS, R. ; *Síntese de Diamante por deposição Química a Vapor e sua aplicação em substratos de ferro*. 1992. 97 f. Dissertação. Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - 1992.
- [100] SHIMADA, S.; NISHISAKO, M.; INAGAKI, M.; YAMAMOTO, K.; Formation and microstructure of carbon-containing oxide scales by oxidation of single crystals of zirconium carbide. *Journal of American Ceramic Society*, v.78, n.1, p.41-48, 1995.
- [101] *Inorganic Reactions and Methods*, vol 12B, VCH Pub. InC, New York, 1991.
- [102] KNACKE, O.; *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 2 nd. Ed.,v. 1, v.2 , Springer, Berlin.
- [103] Swalin, R. ; *Thermodynamics of solids*, 2nd Ed., New York, 1972.