

**INPE-5487-PRP/175**

**SINTETIZAÇÃO DE FILMES DE  
DIAMANTE ASSITIDO POR JATO DE  
PLASMA GERADO POR UMA DESCARGA  
ELÉTRICA TIPO ARCO EM BAIXA  
PRESSÃO - PARTE I**

**Patrícia Regina Pereira Barreto  
Edson Del Bosco**

**Relatório apresentado à FAPESP, referente ao primeiro  
período de bolsa de doutorado - Set/92 a Fev/93**

**INPE  
São José dos Campos  
1993**

**Proposta e Relatório de Projeto (PRP)**

**SINTETIZAÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE  
ASSISTIDO POR JATO DE PLASMA GERADO POR  
UMA DESCARGA ELÉTRICA TIPO ARCO EM BAIXA  
PRESSÃO - PARTE I**

**Patrícia Regina Pereira Barreto <sup>1</sup>  
Edson Del Bosco <sup>2</sup>**

<sup>1</sup> **Aluna de doutorado do Depto de Física no ITA - Instituto Tecnológico  
de Aeronáutica**

<sup>2</sup> **LAP-INPE - Laboratório Associados de Plasma do Instituto Nacional  
de Pesquisas Espaciais**

**Relatório apresentado a FAPESP, referente ao primeiro período de  
bolsa de doutorado - setembro de 1992 a fevereiro de 1993**

## RESUMO

Neste relatório, apresenta-se o projeto, construção e montagem da fonte tipo jato de plasma, a qual corresponde a primeira parte de um trabalho sobre sintetização de filmes de diamante pela técnica CVD (“Chemical Vapor Deposition”), assistida por um jato de plasma gerado através de uma descarga elétrica CC (corrente contínua) tipo arco em baixa pressão (“arcjet”). Também, é apresentado um histórico sobre a sintetização de filmes de diamante, destacando-se as importâncias tecnológicas para o aproveitamento do diamante devido as suas propriedades únicas, uma descrição das técnicas de produção de diamantes a partir da fase gasosa e uma pequena introdução à física de arcos.

# **SYNTHESIS OF DIAMOND FILM ASSISTED BY AN ARCJET PLASMA SOURCE - PART I**

## **ABSTRACT**

This report presents the project, manufacture and assembly of an arcjet plasma source. This work is the first step of a main research program about synthesis of diamond films using CVD (Chemical Vapor Deposition) technique assisted by an arcjet plasma source. It is also presented an historic overview about synthesis of diamond films, pointing out its technological importance, a description of the available techniques to produce synthetic diamond from the vapor phase, as well as, a short introduction of the arc physics.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	HISTÓRICO DO CRESCIMENTO DE DIAMANTE . . . . .	4
1.2	CRESCIMENTO DE DIAMANTE PELA TÉCNICA CVD . . . . .	5
1.2.1	TÉCNICA CVD POR FILAMENTO QUENTE . . . . .	10
1.2.2	TOCHA OXIACETILENO . . . . .	10
1.2.3	TÉCNICA CVD POR PLASMA . . . . .	10
1.3	CORRELAÇÃO E ASPECTOS GERAIS DAS DIVERSAS TÉCNICAS DE CVD . . . . .	15
<b>2</b>	<b>DESCARGA ELÉTRICA EM REGIME DE ARCO</b>	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTO</b>	<b>22</b>
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>27</b>
<b>5</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>28</b>

## LISTA DE FIGURAS

1	(a) Estrutura cristalina cúbica do diamante; (b) Estrutura de anéis planares do grafite; e (c) Rede do "lonsdaleite". <sup>1</sup> . . . . .	2
2	Proposição para o mecanismo de crescimento de diamante. <sup>3</sup> . . . . .	8
3	Processo de crescimento do filme de diamante. <sup>3</sup> . . . . .	9
4	Diagrama esquemático de um aparato de CVD por: (a) filamento quente; (b) tocha de oxiacetileno; (c) descarga elétrica CC; (d) descarga em arco CC; (e) descarga elétrica de RF; (f) plasma de microondas com reator tubular; (g) plasma de microondas com reator tipo campânula; (h) jato de plasma. . . . .	14
5	Curva característica da Voltagem x Corrente no caso de uma descarga CC, com eletrodos paralelos, à baixa pressão. <sup>22,24</sup> . . . . .	18
6	(a) Região de arco; (b) Distribuição axial do potencial entre anodo e catodo de uma descarga em arco. <sup>22</sup> . . . . .	18
7	Curva característica de Nottingham para um arco, pressão de 50mbar, distância entre os eletrodos de 1,5cm, catodo de tungstênio, e resistência de 49Ω. . . . .	21
8	Reator para sintetização de diamante por jato de plasma. . . . .	24
9	Canhão de plasma montado no flange frontal do reator. . . . .	24
10	Eletrodos do canhão de plasma. . . . .	25
11	Canhão de plasma desmontado. . . . .	25
12	Canhão de plasma montado. . . . .	26
13	Porta-substrato e termopar. . . . .	26

## LISTA DE TABELAS

1	Quadro comparativo entre resultados e parâmetros de diversas técnicas de deposição de diamante. . . . .	15
2	Continuação da tabela (1). . . . .	16
3	Constantes para as equações (1) e (2). <sup>23</sup> . . . . .	20
4	Valores de $n$ para a equação (2). <sup>23</sup> . . . . .	20

# 1 INTRODUÇÃO

O nome diamante é de origem grega, onde “adamas” significa “invencível”, e suas propriedades mecânicas, elétricas, ópticas, acústicas e térmicas lhe dão esta característica de invencibilidade, e, devido a estas propriedades tem um potencial de aproveitamento tecnológico muito grande.

Suas propriedades únicas são derivadas de sua estrutura cristalina, onde cada átomo de carbono tem ligação  $\sigma$ , tetraedricamente coordenadas, usando orbitais hibridizados  $sp^3$ . Este tipo de ligação é muito forte e difícil de ser quebrada. A rede cristalina formada consiste de duas redes cristalinas de face centrada interpenetrantes, deslocadas de um quarto da diagonal do cubo. A rede pode ser visualizada como planos de seis ligações de carbono saturado, dispostos na sequência ABC ABC ABC ao longo da direção  $\langle 111 \rangle$ . Cada ligação  $C - C$  é distorcida. Existe uma outra forma de rede cristalina possível, sendo esta com simetria hexagonal, denominada “lonsdaleite”, que é obtida a partir da célula de ligação tetraédrica, disposta na sequência AB AB AB. Cada ligação  $C - C$  normal a este plano é eclipsada. Como as ligações eclipsadas são menos estáveis a rede cúbica é predominante. A figura 1 compara a estrutura cristalina cúbica do diamante, estrutura de anéis planares do grafite e a rede do “lonsdaleite”.<sup>1,2</sup>

Dentre as propriedades do diamante podemos citar:<sup>1-3</sup>

- PROPRIEDADES MECÂNICAS:

- Limite Elástico: 272kg/mm
- Dureza Vickers: 10.000kg/mm<sup>2</sup>
- Constante Elástica:  $107,6 \times 10^4 N/mm^2$
- Razão de Poisson: 0,2
- Densidade Específica: 3,31g/cm<sup>3</sup>
- Coeficiente de Fricção: 0,05 (igual ao Teflon)



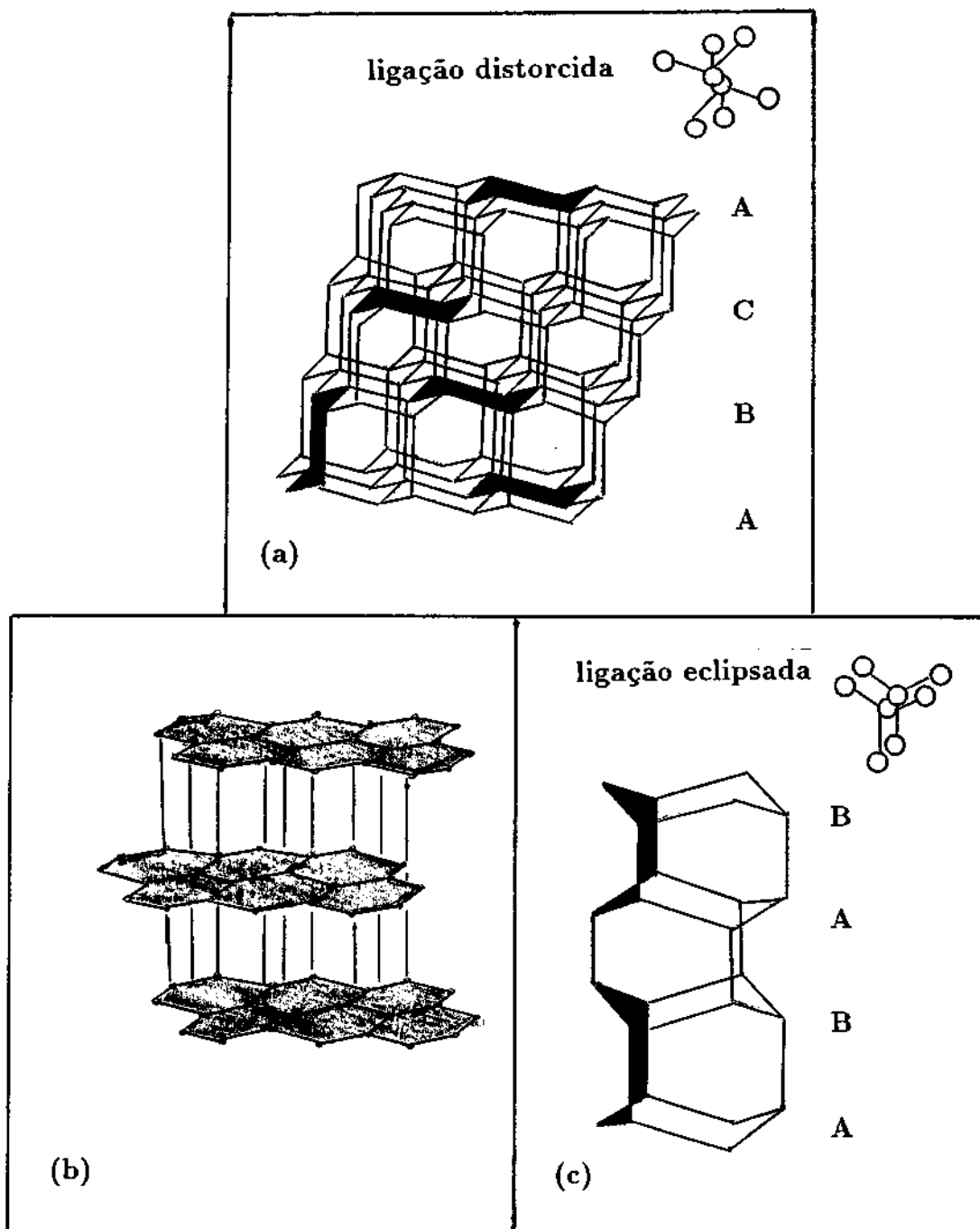


Figura 1. (a) Estrutura cristalina cúbica do diamante; (b) Estrutura de anéis planares do grafite; e (c) Rede do "lonsdaleite".<sup>1</sup>

- PROPRIEDADES TÉRMICAS:

- Condutividade Térmica em 298K:  $20W/cmK$  (5 vezes superior a do cobre)
- Coeficiente de Expansão Térmica em 293K:  $0,8 \times 10^{-6}K^{-1}$   
e em 1023K:  $4,5 \times 10^{-6}K^{-1}$
- Parâmetros de Choque Térmico:  $10^7W/m$
- Calor Específico em 300K:  $6,195J/gK$

- PROPRIEDADES ÓPTICAS:

- Índice de Refração em 589nm: 2,417
- Faixa de Transparência: UV - IV longínquo
- Na região de  $8 \mu m$  é 5 vezes menos absorvitivo que outros materiais

- PROPRIEDADES ACÚSTICAS:

- Velocidade de Propagação de Ondas Elásticas:  $18,2Km/s$

- PROPRIEDADES ELÉTRICAS

- Intervalo de Energia: 5,47eV
- Constante Dielétrica em 300K: 5,58
- Velocidade dos Elétrons:  $2,7 \times 10^7cm/s$  (maior que a do silício, arsenieto de gálio e fosfeto de gálio)
- Tensão de Ruptura Elétrica:  $10^7V/cm$

• OUTRAS PROPRIEDADES DE INTERESSE:

- Limiar de dano por feixe de laser de  $CO_2$  superior a  $40MW/mm^2$
- Resistência a erosão
- Quimicamente inerte e resistente a altas temperaturas
- Resistente a raios X, raios  $\gamma$ , radiações ultravioletas e partículas nucleares
- Material hospedeiro para vários tipos de dopagens, como por exemplo:
  - \* tipo-p: dopagem com hidreto de boro, diborano ( $B_2H_6$ )
  - \* tipo-n: dopagem com hidreto de fósforo, fosfina ( $PH_3$ )

Devido a estas propriedades suas aplicações tecnológicas são inúmeras, como por exemplo: endurecimento de superfícies de ferramentas de corte; confecção e camadas anti-corrosivas para meios altamente agressores; recobrimento de material cirúrgico-hospitalares; filmes especiais para sistemas ópticos e células solares; substratos para circuitos integrados; fabricação de semicondutores e fotodetetores para o ultravioleta e raios-X etc.

Laboratórios de vários países têm se dedicado às pesquisas para produção de diamante artificial, destacando-se, principalmente, as pesquisas na Rússia e no Japão.

## 1.1 HISTÓRICO DO CRESCIMENTO DE DIAMANTE

Desde 1772, quando o diamante foi identificado como forma cristalina do carbono,<sup>1</sup> passou a existir interesse na sua sintetização, e a partir do século XIX tem se tentado produzir diamante artificial.<sup>2,3</sup> Somente em 1954 foram obtidos os primeiros resultados bem sucedidos utilizando a técnica HP-HT, altas temperaturas e altas pressões, onde era possível sintetizar o diamante submetendo o grafite a altas pressões (acima de 60.000 atmosferas) e altas temperaturas (acima de 3000K). Paralelamente, foram iniciadas experiências para se obter diamante a partir da fase gasosa de hidrocarbonetos (técnica de CVD, Chemical Vapor Deposition) com temperaturas na faixa de 900 a 1300K e pressões de 50mbar. A literatura cita que em 1953 W.G. Eversole (EUA) conseguiu produzir diamantes em sementes de diamante com taxas de deposição na faixa de  $1 \text{ \AA}/h$  e também em 1953 H. Liander (Suécia) conseguiu sintetizar diamante, e que a partir de 1956 B.V. Deryagins (ex-URSS) teve sucesso no crescimento de diamante na fase metaestável.<sup>2</sup>

Devido a falta de compreensão dos mecanismos envolvidos e as pequenas taxas de crescimento de diamante via CVD, as técnicas HP-HT evoluíram mais rapidamente, sendo responsáveis praticamente por todo o diamante artificial utilizado industrialmente. Somente a partir da década de 70 é que a técnica CVD começou a ser pesquisada com mais intensidade, pois no final da década, através da escola russa, é que se descobriu o átomo de hidrogênio como meio ativador, e a partir da década de 80, os japoneses, trabalhando desde 1974, conseguiram obter taxas de crescimento na faixa de  $0,5 \mu\text{m/h}$ , usando CVD por plasma de microondas.<sup>2</sup>

Hoje, o crescimento de diamante em uma fase metaestável tornou-se uma área de atividade crescente, que inclui os estudos:

- Métodos de preparação
- Métodos de caracterização
- Morfologia do crescimento
- Nucleação em superfícies diversas
- Obtenção de monocristais
- Obtenção de semicondutores tipo-p e tipo-n
- Carbono “Diamondlike” (DLC)

Atualmente várias técnicas de deposição têm sido estudadas, onde o diamante é depositado sobre uma superfície em condições de baixa pressão (menor que 1 atm) e temperaturas relativamente baixas (900-1300K).

## **1.2 CRESCIMENTO DE DIAMANTE PELA TÉCNICA CVD**

A obtenção de diamante artificial pela técnica CVD caracteriza-se basicamente pela existência de uma fase gasosa, geralmente composta de hidrocarbonetos em mistura com hidrogênio molecular. Por algum processo esta fase gasosa deve ser ativada (métodos de ativação térmicos, por plasma, ou uma combinação entre eles), para que hajam reações químicas que levem à sintetização do diamante. O quadro abaixo ilustra as possíveis técnicas CVD, assim como, outras técnicas usadas.<sup>4,5</sup>

- TÉCNICA CVD

- TÉRMICO

- \* Deposição Térmica
    - \* Reações Químicas de Transporte
    - \* Filamento Quente<sup>6-9</sup>
    - \* Tocha de Oxiacetileno<sup>10</sup>
    - \* CVD Assistido por Gases Halogenados

- PLASMA CC

- \* Baixa Pressão
    - \* Média Pressão<sup>11,12</sup>
    - \* Descarga Elétrica de Catodo Oco
    - \* Descarga em Arco<sup>13</sup>
    - \* Jato de Plasma<sup>14-19</sup>

- PLASMA RF

- \* Baixa Pressão<sup>20</sup>
    - \* Pressão Atmosférica

- PLASMA MICROONDAS

- \* 91,5MHz
    - \* Baixa Pressão e 2,45GHz<sup>3,21</sup>
    - \* Tocha em Pressão Atmosférica e 2,45GHz
    - \* 2,45GHz Magnetizado
    - \* 8,2GHz

- OUTRO PROCESSO NÃO CVD

- Implantação de C via Tratamento por LASER

As condições comuns a todos estes métodos são:<sup>5</sup>

- Altas densidades de energia na fase gasosa, com produção considerável de radicais, principalmente o hidrogênio atômico;
- A natureza dos hidrocarbonetos usados é pouco importante. Normalmente usa-se o metano ( $CH_4$ ), porém outros hidrocarbonetos como etano ( $C_2H_6$ ), etileno ( $C_2H_4$ ) e acetileno ( $C_2H_2$ ), podem ser usados em métodos de CVD principalmente os assistidos por plasma, porém para a técnica CVD por filamento quente é interessante que o hidrocarboneto contenha o radical metil ( $CH_3$ ), como por exemplo, a acetona ( $CH_3 - CO - CH_3$ ) e o etanol ( $CH_3CH_2OH$ );
- Temperatura do substrato entre 900 e 1300K;
- Os filmes podem se depositar sobre vários substratos como: Si, SiC, Mo, W, Ta,  $Al_2O_3$ , e outros; e
- A variação da morfologia é independente do método de ativação da fase gasosa.

Embora o mecanismo de crescimento não esteja ainda completamente entendido a figura 2 esquematiza uma proposição relativamente bem aceita do mecanismo de crescimento.<sup>3</sup>

Na figura 3 é mostrado, esquematicamente, como se processa a reestruturação morfológica do processo de sintetização dos filmes de diamante.<sup>3</sup>

A seguir serão descritas sucintamente as técnicas mais usuais de sintetização de diamante.

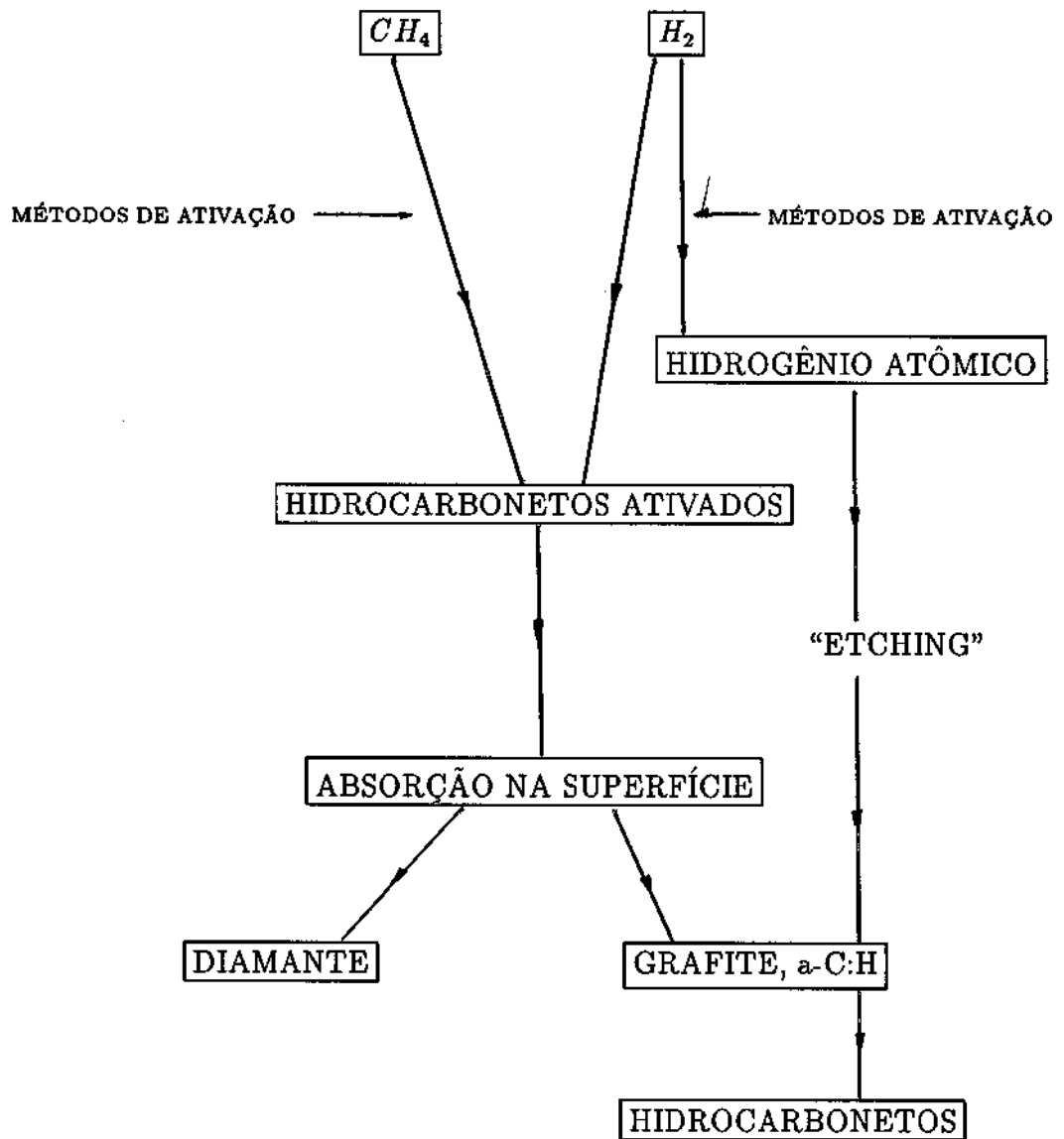


Figura 2. Proposição para o mecanismo de crescimento de diamante.<sup>3</sup>

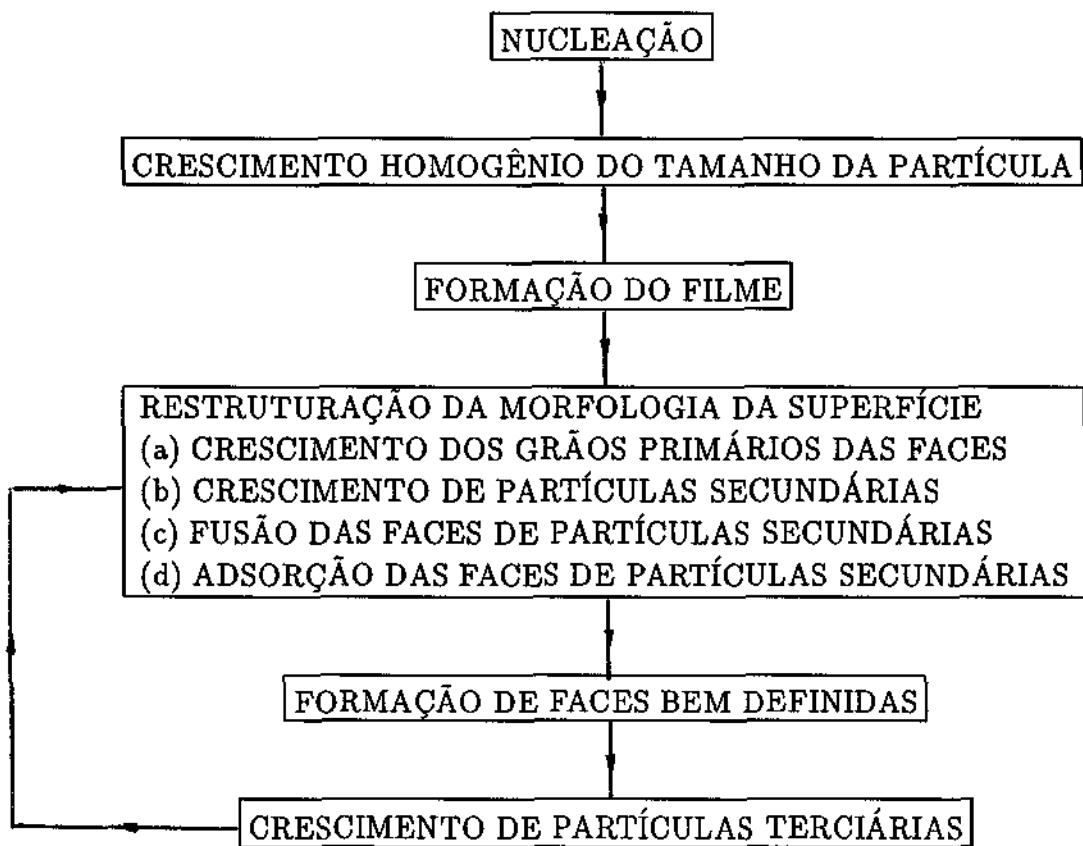


Figura 3. Processo de crescimento do filme de diamante.<sup>3</sup>



### 1.2.1 TÉCNICA CVD POR FILAMENTO QUENTE

A figura 4a mostra, esquematicamente, um aparato para produção de diamante pela técnica CVD por filamento quente.<sup>3,6-9</sup>

Dentro de uma câmara de reação um filamento de tungstênio é aquecido a temperaturas típicas de 2300 a 2800K. Força-se um fluxo constante de gás, normalmente metano misturado com hidrogênio, através do filamento aquecido. O filme se deposita sobre um substrato sólido situado abaixo do filamento, o qual é mantido a uma temperatura na faixa de 900 a 1300K. Neste processo, tem-se taxas de deposição na faixa de 0,5-8 $\mu$ m/h, com boa qualidade dos filmes, porém, estes algumas vezes apresentam contaminações, principalmente, provenientes do material do filamento.

### 1.2.2 TOCHA OXIACETILENO

A figura 4b mostra, esquematicamente, um aparato para produção de diamante pela técnica CVD ativada por uma tocha de oxiacetileno.<sup>4,10</sup>

É formada uma tocha em pressão atmosférica contendo 50% de  $C_2H_2$  e 50% de  $O_2$ . A tocha é direcionada para um substrato o qual é mantido numa temperatura entre 700-1600K. Com este processo obtém-se taxas de deposição na faixa de 50-100 $\mu$ m/h.

### 1.2.3 TÉCNICA CVD POR PLASMA

A técnica CVD assistida por plasma pode ser subdividida em:

- Descarga Elétrica por Plasma CC<sup>11,12</sup>
- Descarga Elétrica em Arco CC<sup>13</sup>
- Descarga Elétrica por Plasma RF<sup>20</sup>
- Descarga Elétrica por Plasma de Microondas<sup>3,21</sup>
- Jato de Plasma<sup>14-19</sup>

## DESCARGA ELÉTRICA POR PLASMA CC

A figura 4c mostra, esquematicamente, um aparato para produção de diamante pela técnica CVD assistida por uma descarga elétrica CC luminescente.<sup>4,11,12</sup>

Basicamente, o sistema consiste de uma câmara de reação, onde são instalados os eletrodos. A tensão é aplicada entre anodo e catodo, onde é produzido o plasma. Sobre o anodo é colocado o substrato o qual é mantido numa temperatura entre 900 e 1200K. Caso o substrato seja colocado no catodo, observa-se a formação preferencialmente de carbono amorfo.

Esta técnica pode se dividir em:

- Plasma CC em baixa pressão: neste caso a pressão dentro do reator está na faixa de 20 a 40mbar, tem-se taxas de deposição na faixa de  $0,1\mu\text{m/h}$ . Uma desvantagem deste método é o de produzir diamantes com baixa qualidade, com uma deterioração das suas propriedades elétricas, por causa de um aumento considerável de hidrogênio no filme.<sup>4</sup>
- Plasma CC em média pressão: neste caso a pressão dentro do reator é na faixa de 200mbar, tem-se taxas de deposição entre  $20\text{-}250\mu\text{m/h}$ . Apesar das altas taxas de deposição, este método apresenta uma grande desvantagem, que é a deposição em pequenas áreas.

## DESCARGA ELÉTRICA EM ARCO CC

A figura 4d mostra, esquematicamente, um aparato para produção de diamante pela técnica CVD assistida por uma descarga em regime de arco CC.<sup>13</sup>

O sistema consiste de uma câmara de reação dentro da qual existe um anodo e catodo feitos a partir de uma barra de tungstênio. Ao passar uma corrente elétrica entre o anodo e o catodo o arco é formado, através do arco é mantido um fluxo constante de  $CH_4$  e  $H_2$  e o filme se deposita sobre um substrato mantido a uma temperatura entre 1100-1300K. A pressão dentro da câmara é na faixa de 180mbar.

## DESCARGA ELÉTRICA POR PLASMA RF

A figura 4e mostra, esquematicamente, um aparato para produção de diamante pela técnica CVD assistida por uma descarga elétrica de RF.<sup>3,4,20</sup>

Esta técnica pode ser subdividida em duas formas:

- Quanto a pressão dentro do reator:
  - Baixa Pressão: neste caso têm-se taxas de deposição na faixa de  $0,1\mu\text{m/h}$  com pressões dentro do reator de 0,1-40mbar.
  - Pressão Atmosférica: neste caso têm-se taxas de deposição na faixa de  $180\mu\text{m/h}$ .
  
- Quanto ao modo de acoplamento:
  - Capacitivo: a descarga ocorre entre dois eletrodos paralelos, instalados dentro da câmara de reação. Normalmente os eletrodos são feitos de grafite para evitar a contaminação no filme por material ejetado do eletrodo.
  - Indutivo: o reator tubular é envolto por uma bobina, nas extremidades desta é aplicada a tensão, e o plasma forma-se nesta região. Por este processo evita-se a contaminação pelo material do eletrodo.

## DESCARGA ELÉTRICA POR PLASMA DE MICROONDAS

As figuras 4f e 4g mostram, esquematicamente, aparatos para produção de diamante pela técnica CVD assistida por uma descarga elétrica de microondas.<sup>4,3,21</sup>

Esta técnica pode ser subdividida de várias formas, como:

- Quanto a pressão dentro do reator:
  - Baixa pressão
  - Pressão atmosférica

- Quanto a frequência e modo de acoplamento
  - 91,5MHz
  - 2,45GHz
  - 2,45GHz magnetizado
  - 8,2GHz
  
- Quanto ao tipo de reator
  - Reator tubular com guia de onda retangular: no reator tubular é instalado perpendicularmente um guia de onda na região onde se deseja o plasma. Nesta região é que se coloca o substrato(figura 4f).
  - Reator tipo campânula, “Bell Jar”, com o guia de onda direcionado para o reator, a descarga se forma no topo da câmara (figura 4g).

O caso mais comum é de baixa pressão, com 2,45GHz e com reator tubular. Para estas condições, tem-se pressão entre 20-100mbar e taxas de deposição na faixa de 3-30 $\mu$ m/h.

## JATO DE PLASMA

A figura 4h mostra, esquematicamente, um aparato para produção de diamante pela técnica CVD assistida por uma descarga elétrica tipo jato de plasma.<sup>14-19</sup>

Neste caso tem-se eletrodos coaxiais pelo qual passa um fluxo de gás, normalmente composto por argônio, hidrogênio, metano e em alguns casos também oxigênio. Ao se dar a ignição entre anodo a catodo (distância entre eles na faixa de 1,0 a 2,0mm), o fluxo de gás se expande na forma de uma tocha, e o filme se deposita sobre um substrato colocado na frente da tocha. Devido a altas temperaturas atingida pela tocha a velocidade de reação é muito grande e elevadas taxas de deposição são obtidas.

Para este processo a pressão dentro do reator situa-se na faixa de 0,1-1000mbar, e taxas de deposição de até 930 $\mu$ m/h são obtidas.<sup>4,14</sup> As grandes vantagens do jato de plasma são produzir filmes de excelente qualidade com altas taxas de deposição. Por esta técnica, também é possível crescer diamantes em outros tipos de substratos, como: cobre e aço.<sup>15</sup>

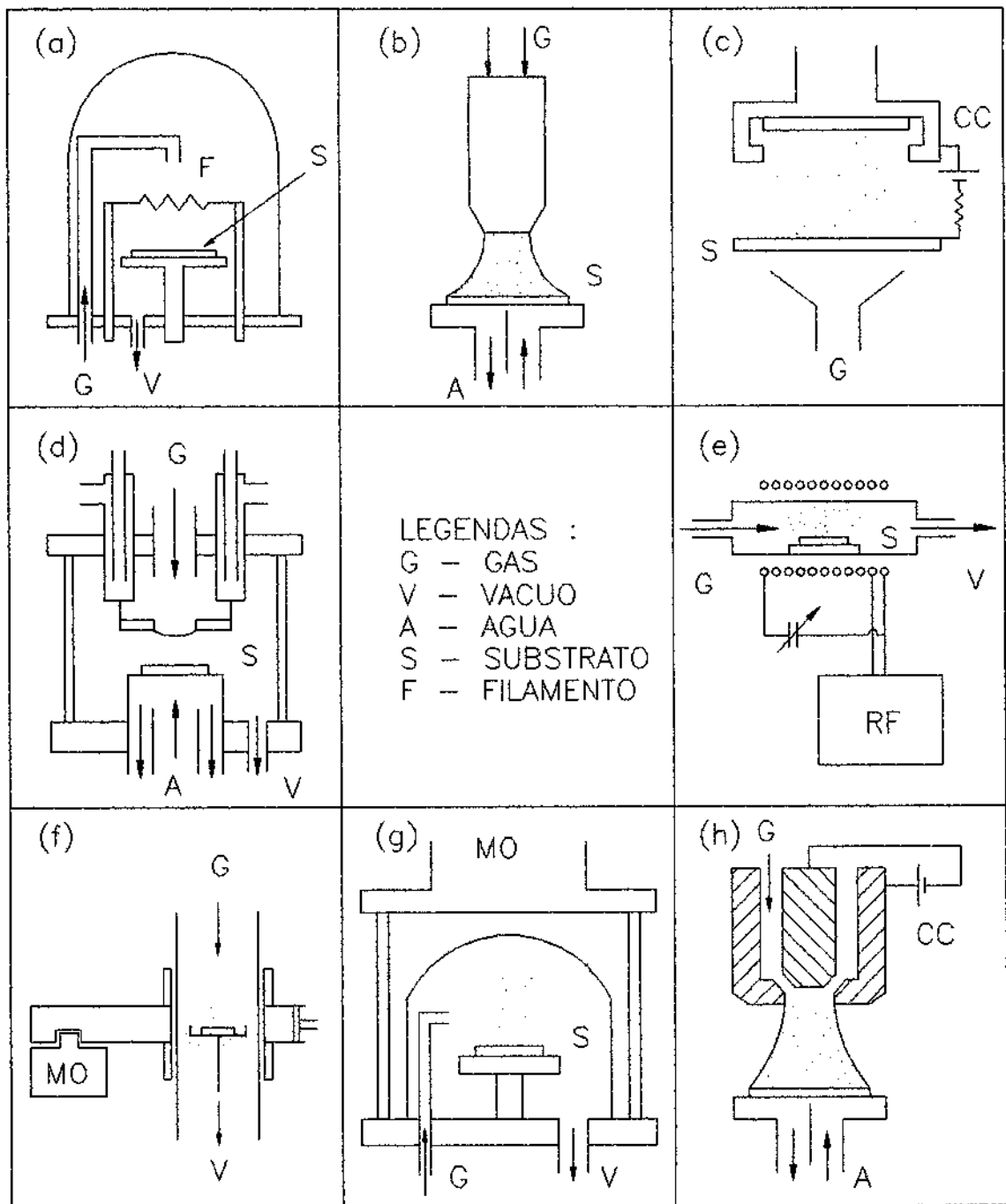


Figura 4. Diagrama esquemático de um aparato de CVD por: (a) filamento quente; (b) tocha de oxiacetileno; (c) descarga elétrica CC; (d) descarga em arco CC; (e) descarga elétrica de RF; (f) plasma de microondas com reator tubular; (g) plasma de microondas com reator tipo campânula; (h) jato de plasma.

### 1.3 CORRELAÇÃO E ASPECTOS GERAIS DAS DIVERSAS TÉCNICAS DE CVD

Nas tabelas 1 e 2 apresentam-se um quadro comparativo de diversos parâmetros típicos e resultados obtidos para as diversas técnicas de deposição de filmes finos de diamante por CVD.<sup>4,15,16,21</sup>

Para este trabalho de tese, optou-se pela técnica de jato de plasma, por produzir filmes com altas taxas de deposição, em diferentes substratos, com excelente qualidade e com reator relativamente simples. Por outro lado, já existem no Brasil outros dois grupos trabalhando em síntese de diamante por outras técnicas.<sup>8,9</sup> A desvantagem deste método está relacionada com a estabilização do arco.

Tabela 1. Quadro comparativo entre resultados e parâmetros de diversas técnicas de deposição de diamante.

parâmetros	tocha oxiacetileno	filamento quente	CC baixa pressão	CC média pressão
taxa [ $\mu\text{m}/\text{h}$ ]	30-150	0,5-8	< 0, 1	20-250
área [ $\text{cm}^2$ ]	< 2	> 250	70	< 2
temp. subs. [K]	700-1600	900-1350	900-1300	900-1200
pressão [mbar]	atmosférica	20-80	20-40	200
fluxo [sccm]	1000-2000	100-500	100-200	20-100
temp [K]	tocha ~ 3400	filamento 2300-2700		
potência de entrada			[mA/cm <sup>-2</sup> : V] 40:250-500	[A/cm <sup>-2</sup> ] 4-10 p/1 KV
qualidade Raman <sup>2</sup>	++	+++	+	+++
substrato	Si, Mo, TiN	Si, Mo, sílica	Si, Mo, sílica	Si, Mo, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
vantagens	simples	simples, grandes áreas	simples, grandes áreas	taxa, qualidade
desvantagens	área, estabilidade	contaminação, estabilidade	qualidade, taxa	área

(continua)

Tabela 2. Continuação da tabela (1).

parâmetros	jato de plasma	RF baixa pressão	RF pressão atmosférica	microondas 2,45GHZ
taxa [ $\mu\text{m}/\text{h}$ ]	60 – 930 <sup>1</sup>	< 0,1	180	3-30
área [ $\text{cm}^2$ ]	< 2 – 100 <sup>1</sup>	partículas	3	100
temp. subs. [ $K$ ]	1100-1400	1000-1300	1000-1500	650-1400
pressão [ $\text{mbar}$ ]	0,1-1000	0,1-40	atmosférica	20-100
fluxo [ $\text{sccm}$ ]	3000-7000	100-200	80.000-100.000	100-1000
potência de entrada	0,9-18KW	300-3000W	6-60 p/ 4MHz	170-1500W
qualidade Raman <sup>2</sup>	+++	-+	+++	+++
substrato	Mo, Si, Cu, W, C, Ta, aço	Si, Mo, Ni Sílica, Zn	Mo	Si, Mo, WC Sílica
vantagens	taxa, qualidade		taxa	qualidade
desvantagens	contaminação, homogeneidade, estabilidade	contaminação, qualidade, taxa	homogeneidade área, estabilidade	taxa, área

OBS: <sup>1</sup> são valores obtidos pela Norton; <sup>2</sup> + excelente qualidade, – qualidade ruim

## 2 DESCARGA ELÉTRICA EM REGIME DE ARCO

No caso de uma descarga CC, com eletrodos paralelos, o potencial varia ao longo da mesma. Na figura 5 pode ser vista a dependência do potencial com a corrente para os vários tipos de descargas CC.<sup>22-24</sup>

As regiões da descarga são classificadas em:

- Região BC, os elétrons, acelerados pelo campo elétrico, adquirem energia cinética suficiente para provocar ionizações por impacto com átomos e/ou moléculas do gás. Até o ponto C a descarga não é auto-sustentada;
- Região CD, os íons acelerados produzem ionização adicionais. Esta região é chamada de descarga de "Townsend" ou descarga escura, a partir desta região ocorre a ruptura do gás, "breakdown", e a descarga passa a ser auto-sustentada;
- Região DE é caracterizada pela produção de um número muito grande de partículas, elétrons e íons, e recebe o nome de região "Corona";
- Região EF denominada de descarga subnormal, ocorre a perda de partículas por difusão lateral. O potencial da descarga decresce com um aumento vagaroso da corrente;
- Região FG, descarga luminescente normal, descarga "glow", a voltagem da descarga é baixa e apresenta, para um aumento moderado da corrente, uma voltagem praticamente constante;
- Região GH, descarga adnormal, é caracterizada por um pequeno aumento de corrente para um aumento considerável da voltagem, e
- Região IJ, região de arco, ocorre uma diminuição considerável da voltagem, a qual atinge um valor mínimo. Esta região apresenta alta densidade de corrente e voltagem praticamente constante com o aumento da corrente. O colapso da voltagem ocorre devido ao processo de emissão termoiônica no catodo, que permite a produção mais fácil de elétrons.

A distribuição do potencial ao longo da descarga em regime de arco é mostrada na figura 6.



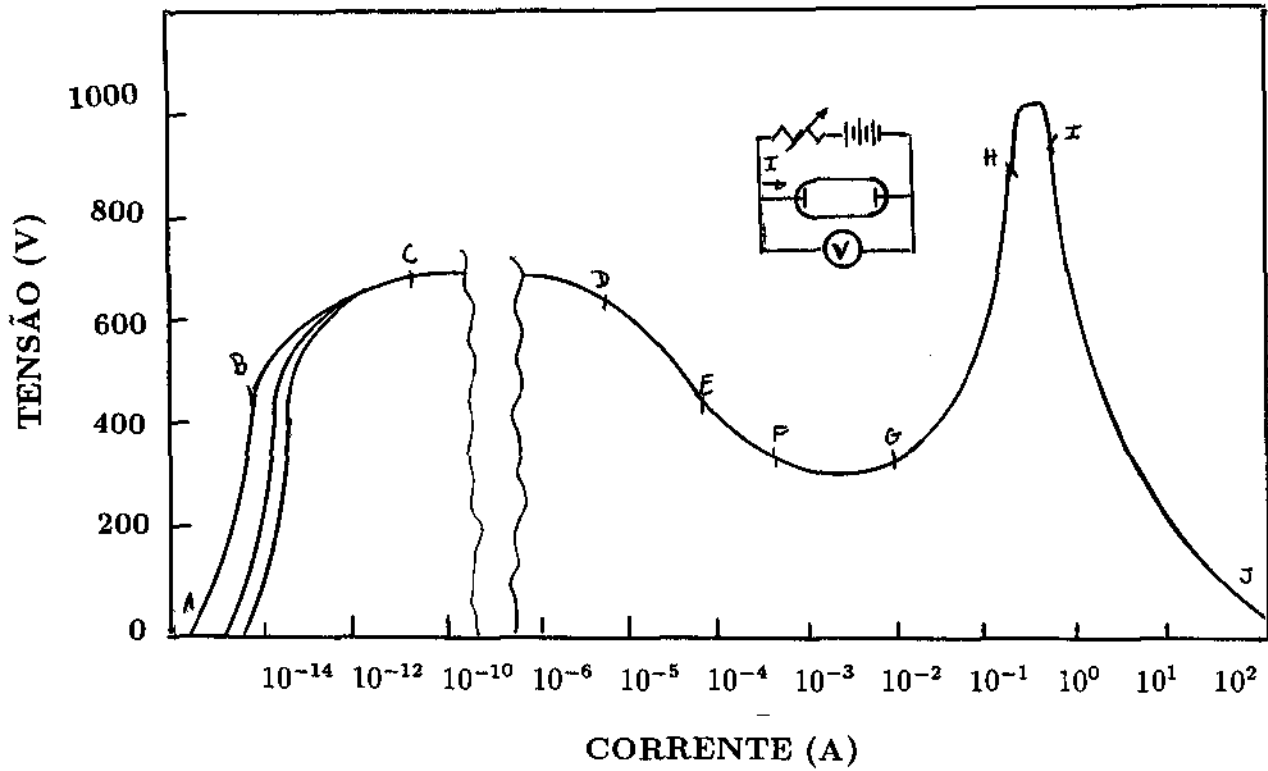


Figura 5. Curva característica da Voltagem x Corrente no caso de uma descarga CC, com eletrodos paralelos, à baixa pressão.<sup>22,24</sup>

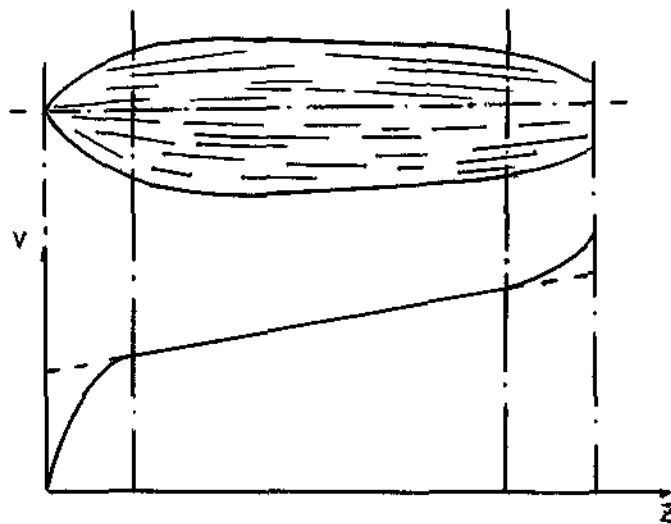


Figura 6. (a) Região de arco; (b) Distribuição axial do potencial entre anodo e catodo de uma descarga em arco.<sup>22</sup>

As características de um arco são:

- Pequena queda de potencial no catodo;
- Pequena diferença de potencial nos eletrodos;
- Altas correntes, podendo atingir até milhares de amperes;
- Grande densidade de corrente nos pontos quentes, “spot”, do catodo; e
- Intensidade luminosa intensa em todas as partes da descarga (anodo, coluna positiva, catodo).

Estas características dependem da ordem de grandeza da corrente que passa pelo arco e do tipo de arco. A queda de tensão no anodo e catodo depende também do material do eletrodo.

Para a ignição, ou reignição, do arco, dois pontos devem ser levados em consideração.<sup>22</sup>

- O arco não pode existir sem o “spot” do catodo (com exceção de alguns casos especiais, onde o catodo é um filamento ou algo equivalente).
- O “spot” do catodo não aparece espontaneamente, ele deve ser gerado.

Uma característica das descargas em arco é a sua manutenção, ou seja, é um processo instável. Para se conseguir a sua estabilização é necessário colocar em série com o arco uma resistência apropriada.<sup>22,23</sup>

A figura 7 ilustra uma curva teórica de um arco e a curva da fonte, o ponto ideal de operação do arco é o ponto de intersecção das duas curvas, na extremidade de alta corrente e baixa tensão.

Existem duas classes de curvas teóricas, uma considera somente o gás ou a pressão dentro do reator, curva de Ayrton (equação 1) e a outra leva também em consideração o material do catodo, curva de Nottingham (equação 2).<sup>23</sup>

$$U_{ARC} = A + Bl + \frac{C + Dl}{I} \quad (1)$$

$$U_{ARC} = A + Bl + \frac{C + Dl}{I^n} \quad (2)$$

onde:  $I$  é a corrente;  $A, B, C, D$  são constantes relacionadas com a pressão ou gás de trabalho, no reator, apresentadas na tabela (3);  $l$  é a distância entre anodo e catodo, expressa em mm;  $n$  é uma correção na equação de Nottingham (2) referente ao material catodo, apresentadas na tabela (4).

Tabela 3. Constantes para as equações (1) e (2).<sup>23</sup>

constante	p=10torr	p=50torr	argônio
A	27,0	33,7	24,8
B	1,35	1,51	0,9
C	19,0	26,0	10,2
D	13,8	10,8	0

Tabela 4. Valores de  $n$  para a equação (2).<sup>23</sup>

material	n
tungstênio	1,38
carbono	1,00
cobre	0,67
zinco	0,35

A equação da fonte é dada por:<sup>23</sup>

$$U_F = U_Z - RI \quad (3)$$

onde:  $U_Z$  é a tensão de ruptura do arco;  $R$  é o valor da resistência;  $I$  é a corrente.

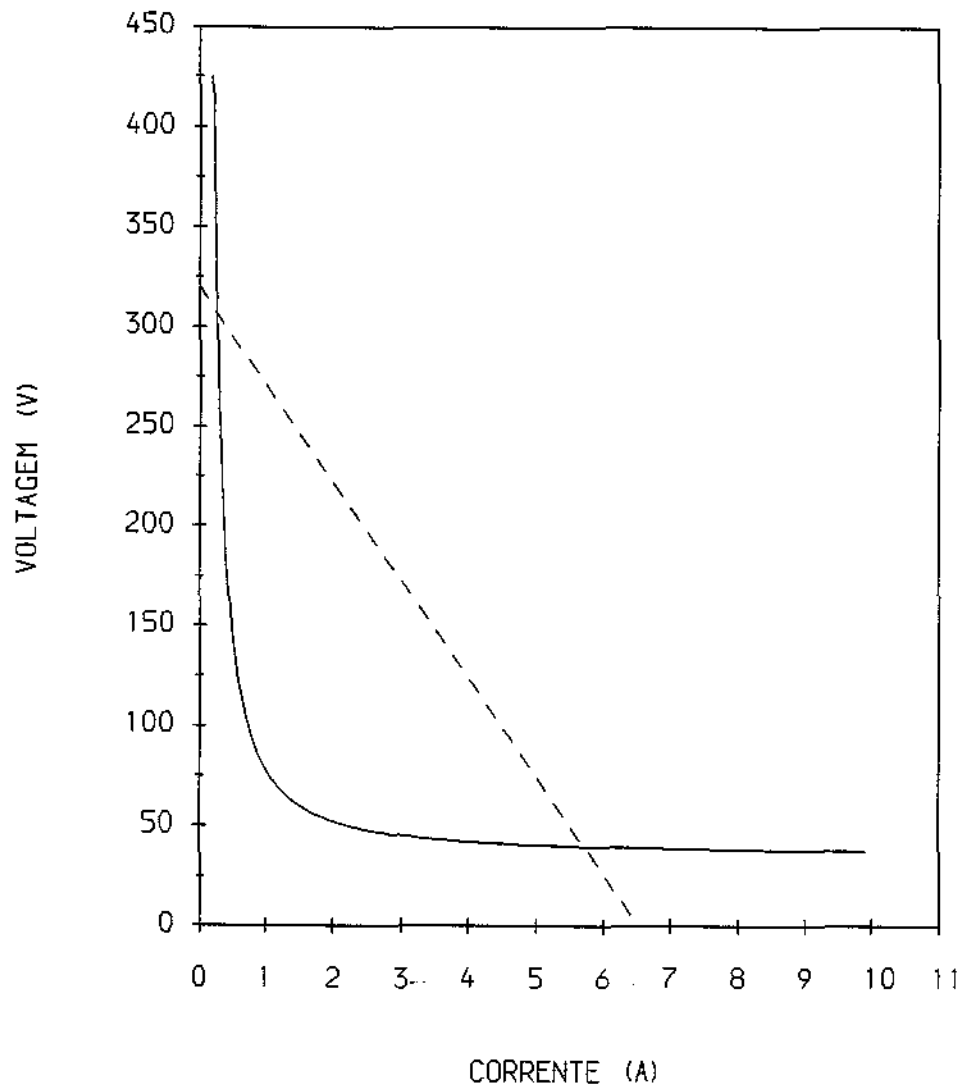


Figura 7. Curva característica de Nottingham para um arco, pressão de 50mbar, distância entre os eletrodos de 1,5cm, catodo de tungstênio, e resistência de  $49\Omega$ .

### 3 EXPERIMENTO

A partir de um equipamento já existente no LAP-INPE (Laboratório Associado de Plasma do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), denominado PQUI-I, foi montado o sistema do jato de plasma.

Para tanto, foi necessário fazer a desmontagem do equipamento antigo, que era composto por uma câmara de vácuo formada por três secções cilíndricas. Processou-se a limpeza e remontagem, retirando-se a secção central, ficando somente as secções das extremidades. Cada secção da câmara de vácuo, bem como as tampas, são de aço inoxidável, envolta com serpentina para refrigeração a água, contendo vários flanges para instalação de equipamentos que se fizerem necessários, inclusive três visores, como mostra a figura 8.

O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica (Edwards modelo EDM6), uma bomba difusora (Edwards modelo Diffstak 100), um medidor de baixo vácuo para pressões de  $1 - 10^{-3} \text{ mbar}$  (Edwards tipo pirani), um medidor de alto vácuo para pressões de  $10^{-3} - 10^{-7} \text{ mbar}$  (Edwards tipo penning), um medidor de alto vácuo (Leybold-Heraeus modelo Ionivac IM210D) e um vacuômetro para pressões desde a atmosférica até a faixa de 10mbar, o qual monitora a pressão durante o processo de sintetização do diamante (figura 8).

Antes porém, dos primeiros testes com o sistema de vácuo, foi necessário desmontar, limpar e remontar a bomba difusora, e também fazer uma outra linha de vácuo, que liga a bomba mecânica diretamente à câmara.

Foi também projetado, construído e montado o canhão ou fonte de plasma propriamente dito, e também um flange para a adaptação do mesmo na câmara, o qual é mostrado na figura 9. O canhão é composto por eletrodos coaxiais de molibdênio, montados numa carcaça de cobre sobre a qual existem serpentinas para resfriamento de todo o conjunto. Em um de seus flanges estão instaladas as conexões de entrada dos gases no sistemas, que tem um fluxo forçado através do arco.

A figura 10 ilustra o anodo, bocal, e o catodo, montado numa estrutura de cobre na qual existem duas serpentinas de resfriamento, sendo a superior responsável pelo resfriamento do catodo, no interior do canhão. A figura 11 ilustra todas as peças do canhão na sequência de montagem, da esquerda para a direita. A figura 12 ilustra o canhão montado, a secção em primeiro plano é a que será afixada na tampa da câmara de vácuo (figura 12), sendo possível visualizar o bocal pelo qual fluirá a tocha de plasma.

Após a instalação do canhão de plasma, foi necessário a readaptação do sistema de refrigeração.

Quando se fala em crescimento de filmes, subentende-se a colocação de um substrato dentro do reator, para isto, foi projetado, construído e montado um porta-substrato de cobre, com refrigeração a água e também com um termopar, para monitoramento da temperatura do substrato durante a deposição dos filmes (figura 13). Foi montado um termopar tipo K, composto por dois fios, sendo um deles de liga cromo-níquel (cromel) e o outro, de liga alumínio-níquel (alumel), cada um de secção transversal de 0,8mm e comprimento de aproximadamente de 600mm, isolados entre si e do meio por meio de missangas de cerâmicas.

O sistema de gases a ser utilizado durante a deposição, é composto por válvulas agulhas e fluxímetros que controlam e medem o fluxo de entrada de gases dentro do reator, e as respectivas linhas de gases, argônio, hidrôgenio e metano, havendo ainda a possibilidade de instalação de outros gases no sistema, como oxigênio e gases halogênicos, como por exemplo,  $CF_4$ . Na figura 8 é possível ver abaixo da câmara as válvulas agulhas das linhas de gases e a direita, no gabinete, os três fluxímetros, no fundo, dois dos cilindros de gases a serem utilizados.

A princípio, para a realização dos testes iniciais, está se utilizando uma fonte que foi construída a alguns anos no LAP-INPE, e que fornece tensão de até 1200V e corrente de até 7A. Entre a fonte e os eletrodos foi colocado uma resistência em série,  $49\Omega$ , e também um indutor,  $370\mu H$ .

Para que ocorra a ruptura do gás, são necessários valores relativamente altos de tensões, enquanto que para a manutenção da descarga são necessários altos valores de correntes. Como ainda não possuímos uma fonte com estas características será construído um pulsador para iniciar a descarga e posteriormente um a fonte de alta corrente manterá a descarga. Foram realizados alguns testes iniciais para ignição do arco, porém, ainda não se conseguiu manter o jato de plasma de forma estável.

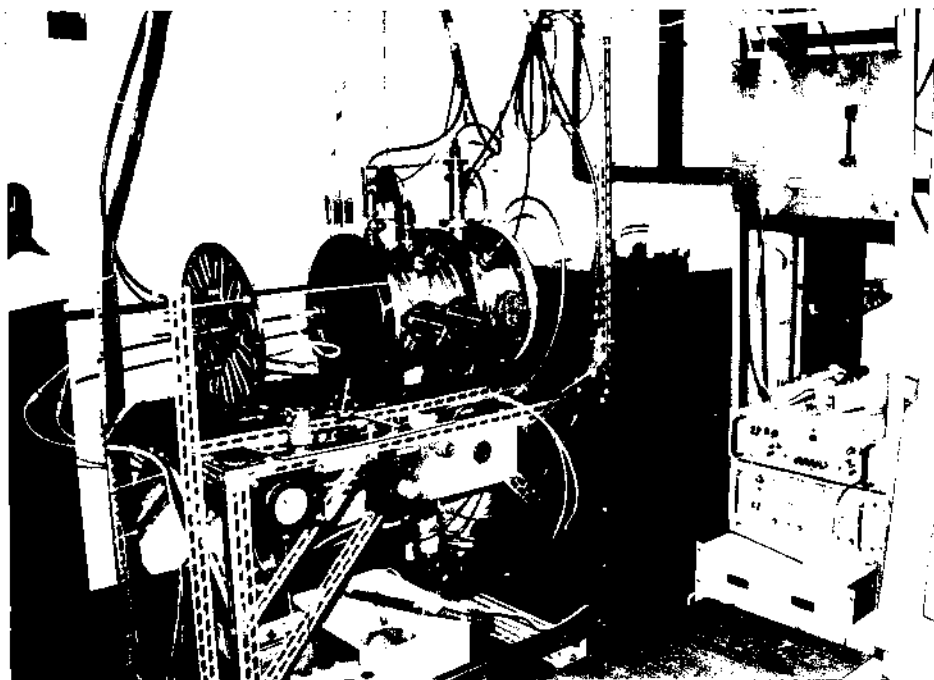


Figura 8. Reator para sintetização de diamante por jato de plasma.



Figura 9. Canhão de plasma montado no flange frontal do reator.

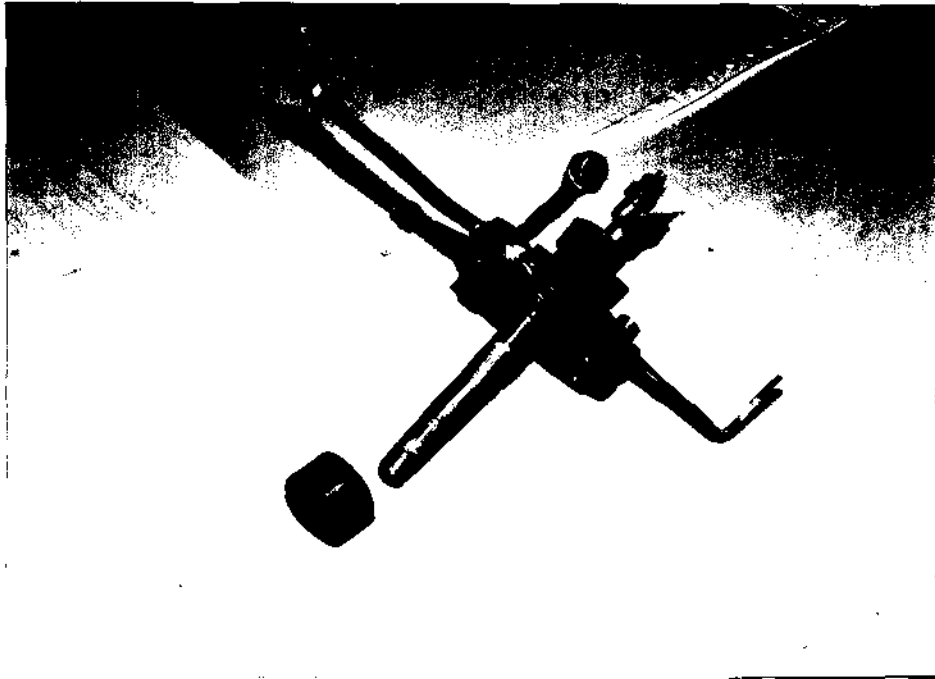


Figura 10. Eletrodos do canhão de plasma.

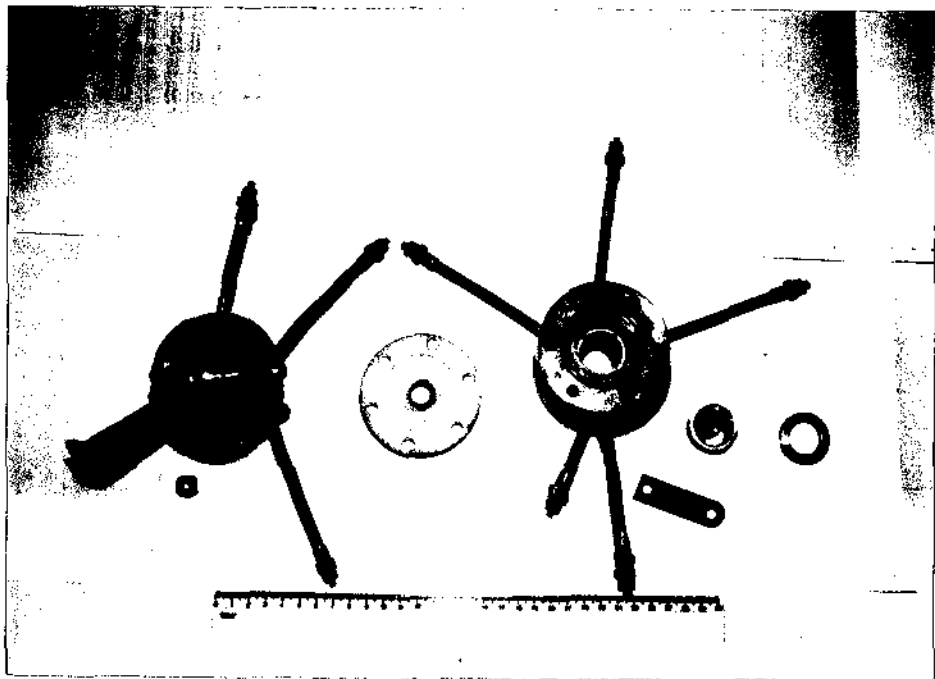


Figura 11. Canhão de plasma desmontado.



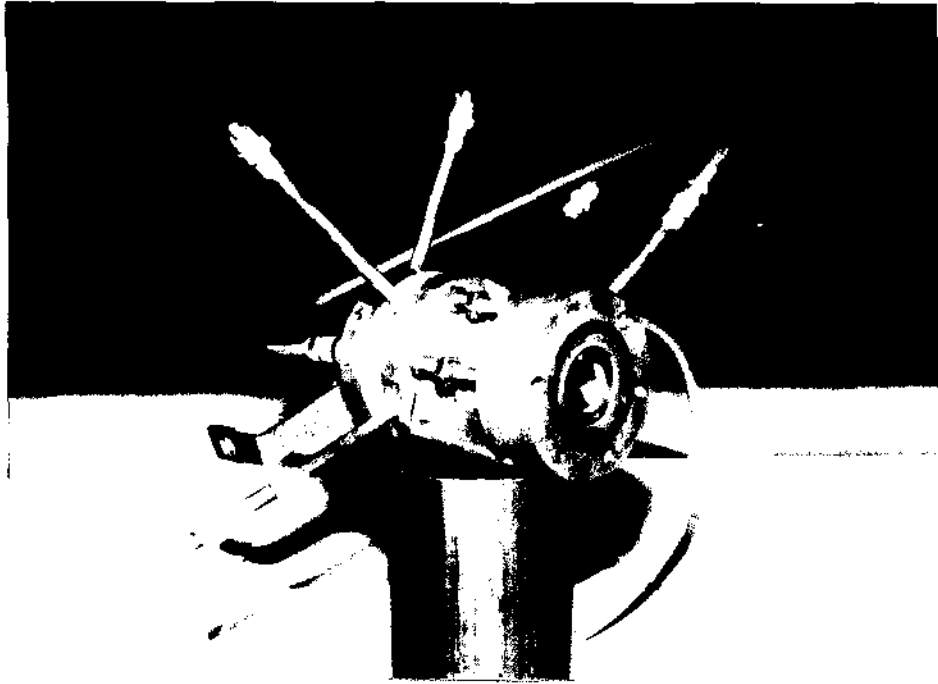


Figura 12. Canhão de plasma montado.

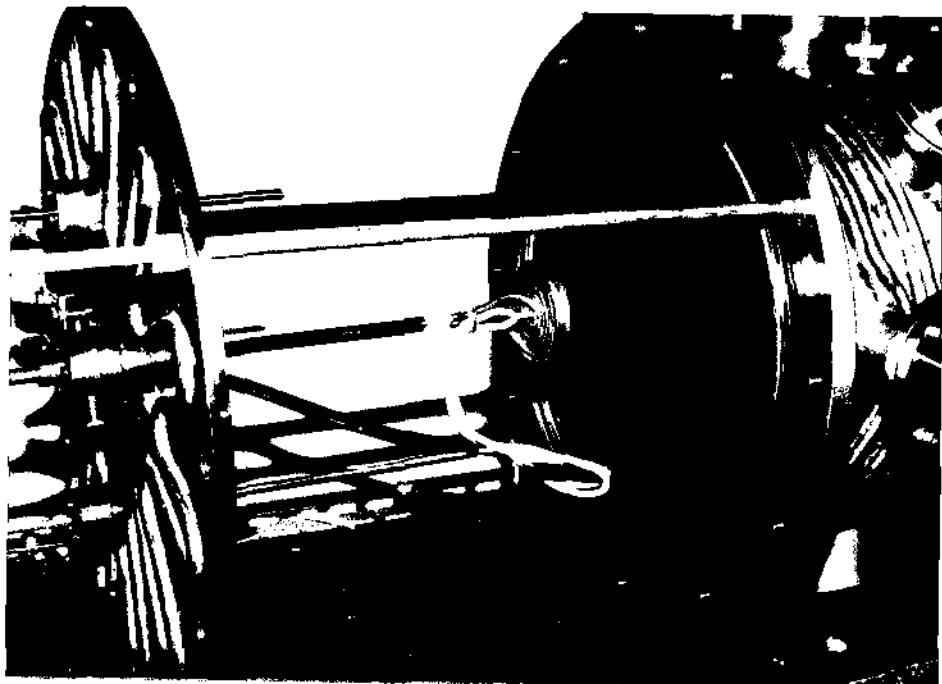


Figura 13. Porta-substrato e termopar.

## 4 CONCLUSÃO

Foram apresentados no presente relatório de atividade, uma introdução detalhada das propriedades do diamante, uma descrição sucinta das técnicas mais comuns de obtenção de diamante pelo processo de CVD, e também uma pequena introdução a física de arcos (descargas elétricas em regime de arco).

Também, foi descrito o primeiro protótipo da fonte de plasma que foi construída com materiais e equipamentos disponíveis no LAP-INPE. Após medidas e estudos das características básicas do jato de plasma gerado por essa fonte (perfil de temperatura, perfil de densidade etc) espera-se, projetar uma nova fonte otimizada para o início da produção de filmes de diamante.

Na continuidade do trabalho, pretende-se:

- diagnosticar os eletrodos da descarga em arco com medidores tipo termopares, o jato de plasma com sondas eletrostáticas, espectrômetro óptico e de massa; e
- caracterizar os filmes de diamante com as técnicas de difração de raio-X, microscopia eletrônica de varredura, interferometria, elipsometria, espectroscopia Ramam, espectros de canal etc.

Os diagnósticos descritos para a caracterização dos filmes de diamante, são em sua maioria, disponíveis nos diversos laboratórios do CTA - Centro Técnico Aeroespacial e do INPE e alguns deveram ser realizados na USP - Universidade de São Paulo e na UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Angus, J.C.; Wang, Y.; Sunkara, M., "Metastable Growth of Diamond and Diamond-Like phases", *Appl. Rev. Matt. Sci.*, 221, 1991.
- [2] Angus, J.C.; Hayman, C.C., "Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and "Diamondlike" phases", *Science.*, 241, 913, 1988.
- [3] Kobashi, K.; Nishimura, K.; Kawate, Y.; Horiuchi, T., "Synthesis of Diamonds by Use of Microwave Plasma Chemical-Vapor Deposition: Morphology and Growth of Diamond Films", *Physical Review B.*, 38(6), 4067, 1988.
- [4] Bachmann, P.K.; van Enckervort, W., "Diamond Deposition Technologies", *Diamond and Related Materials.*, Elsevier Science Publishers B.V., 1021, 1992.
- [5] Yarbrough, W.A.; Messier, R., "Current Issues and Problems in the Chemical Vapor Deposition of Diamond", *Science.*, 247, 688, 1990.
- [6] Celii, F.G.; Butler, J.E., "Hydrogen Atom Detection in the Filament-Assisted Diamond Deposition Environment", *Appl. Phys. Lett.*, 54(11), 1031, 1989.
- [7] Celii, F.G.; Pehrson, P.E.; Wang, H.-t.; Butler, J.E., "Infrared Detection of Gaseous Species During the Filament-Assisted Growth of Diamond", *Appl. Phys. Lett.*, 52(4), 2043, 1988.
- [8] Fritzen, C.L.; Hinrichs, R.; Guimarães, L.B.; Lisboa, J.A.; Livi, R.P.; Jornada, J.A.H. da, "Obtenção de Diamantes a Baixa Pressão Através de um Equipamento Simples", *Rev. Bras. de Aplic. de Vácuo*, 10(2), 71, 1991.
- [9] Airoidi, V.J.T.; Nobrega, B.N.; Baranauskas, V., "Crescimento de Filmes de Diamante pela Deposição Química a Partir da Fase Vapor de  $CF_4 : CH_4 : H_2$ ", *Rev. Bras. de Aplic. de Vácuo*, 10(2), 75, 1991.
- [10] Snail, K.A.; Oakes, D.B.; Butler, J.E.; Hanssen, L.M., "Studies of Diamond Deposition with 1-D and 2-D Combustion Flames", *New Diamond Science and Technology*, 503, 1991.
- [11] Suzuki, K.; Sawabe, A.; Yasuda, H.; Inuzuka, T., "Growth of Diamond Thin Films by DC Plasma Chemical Vapor Deposition", *Appl. Phys. Lett.*, 50(12), 728, 1987.
- [12] Suzuki, K.; Sawabe, A.; Inuzuka, T., "Characterization of the DC Discharge Plasma During Chemical Vapor Deposition for Diamond Growth", *Appl Phys Lett*, 53(19), 1818, 1988.
- [13] Zhang, F.; Zhang, Y.; Yang, Y.; Chen, G., "In situ Observation of Optical Emission Spectra in the Diamond Deposition Environment of Arc Discharge Plasma Chemical Vapor Deposition", *Appl. Phys. Lett.*, 57(14), 1467, 1990

- [14] Ohtake, N.; Yoshikawa M., *"Diamond Film Preparation by Arc Discharge Plasma Jet Chemical Vapor Deposition in the Methane Atmosphere"*, **J. Electrochem. Soc.**,137(2), 717, 1990.
- [15] Cerio, F.M.; Weimer, W.A., *"Construction of an Inexpensive DC Plasma Jet for Diamond Deposition Using Commercially Available Components"*, **Rev. Sci. Instrum.**, 63(3), 2065, 1992.
- [16] Phelps, A.W.; Stalder, K.R., *"Raman Examination of a Plasma ARCJET Deposited Diamond Film"*, **Appl. Phys. Lett**, 57(11), 1090, 1990.
- [17] Furukawa, R.; Uyama, H.; Matsumoto, O., *"Diamond Deposition with Plasma Jet at Reduced Pressure"*, **IEEE Trans. Plasma Science**, 18(6), 930, 1990.
- [18] Stalder, K.R.; Sharpless, R.L., *"Plasma Properties of a Hydrocarbon ARCJET Used in the Plasma Deposition of Diamond Thin Films"*, **J. Appl. Phys.**, 68(12), 6187, 1990.
- [19] Kurihara, K.; Sasaki, K.; Kawarada, M.; Koshino, N., *"High Rate Synthesis of Diamond by DC Plasma Jet Chemical Vapor Deposition"*, **Appl. Phys. Lett.**, 52(6), 437, 1988.
- [20] Sujai, H.; Kojima, H.; Ishida, A.; Toyoda, H., *"Spatial Distribution of CH<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub> Radicals in a Methane RF discharge"*, **Appl. Phys. Lett.**, 56(26), 2616, 1990.
- [21] Cerio, F.M.; Weimer, W.A., *"Electrostatic Probe Measurements for Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition of Diamond"*, **Appl. Phys. Lett.**, 59(26), 3387, 1991.
- [22] Hoyaux, M.F., *"Arc Physics"*, Nova York, Springer-Verlag, 1968.
- [23] Gross, B.; Cryrz, B.; Miklossy, K. *"Plasma Technology"*, Tchecoslováquia, Iliffe Book LTD London, 1968.
- [24] Nasser, E., *"Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics"*, Nova York, Wiley Interscience, 1971.



# AUTORIZAÇÃO PARA PUBLICAÇÃO

TÍTULO					
SINTETIZAÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE ASSISTIDO POR JATO DE PLASMA GERADO POR UMA DESCARGA ELÉTRICA TIPO ARCO EM BAIXA PRESSÃO - PARTE I					
AUTOR					
Patrícia Regina Pereira Barreto e Edson Del Bosco					
TRADUTOR					
EDITOR					
ORIGEM LAP	PROJETO PQI	SÉRIE	Nº DE PÁGINAS 35	Nº DE FOTOS	Nº DE MAPAS
TIPO					
<input type="checkbox"/> RPQ	<input type="checkbox"/> PRE	<input type="checkbox"/> NTC	<input checked="" type="checkbox"/> PRP	<input type="checkbox"/> MAN	<input type="checkbox"/> PUD
DIVULGAÇÃO					
<input checked="" type="checkbox"/> EXTERNA <input type="checkbox"/> INTERNA <input type="checkbox"/> RESERVADA <input type="checkbox"/> LISTA DE DISTRIBUIÇÃO ANEXA					
PERIÓDICO/EVENTO					
Relatório apresentado à FAPESP, referente ao primeiro período de bolsa de doutorado - setembro/92 a fevereiro/93.					
CONVÊNIO					
AUTORIZAÇÃO PRELIMINAR					
18 / 03 / 93			<i>Mário Ieda</i> MÁRIO IEDA ASSINATURA do Laboratório Arquivo de Plasma		
REVISÃO TÉCNICA					
<input type="checkbox"/> SOLICITADA <input checked="" type="checkbox"/> DISPENSADA					
ASSINATURA					
RECEBIDA ___/___/___    DEVOLVIDA ___/___/___					
ASSINATURA DO REVISOR					
REVISÃO DE LINGUAGEM					
<input type="checkbox"/> SOLICITADA <input checked="" type="checkbox"/> DISPENSADA					
ASSINATURA					
Nº _____					
RECEBIDA ___/___/___    DEVOLVIDA ___/___/___					
ASSINATURA DO REVISOR					
PROCESSAMENTO/DATILOGRAFIA					
RECEBIDA ___/___/___    DEVOLVIDA ___/___/___					
ASSINATURA					
REVISÃO TIPOGRÁFICA					
RECEBIDA ___/___/___    DEVOLVIDA ___/___/___					
ASSINATURA					
AUTORIZAÇÃO FINAL					
<i>Ivan Costa da Cunha Lima</i> Ivan Costa da Cunha Lima Chefe do Centro de Laboratórios Associados - CTE ASSINATURA					
PALAVRAS-CHAVE					
PLASMA / DIAMANTE / DESCARGA ELÉTRICA					