

## **POLIMENTO MECÂNICO DE FILMES DE DIAMANTE CVD POLICRISTALINO**

E.P. Hoss<sup>1</sup>, J.M Carrapichano<sup>2</sup>, F.A. Almeida<sup>1</sup>, R.F. Silva<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>CICECO - Departamento de Engenharia de Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior de Engenharia, Coimbra, 3040-228 Coimbra, Portugal

\*rsilva@cv.ua.pt

### **RESUMO**

*Neste trabalho utiliza-se um tribômetro para realizar o polimento mecânico dos filmes de diamante depositados por MPCVD em um substrato de nitreto de silício. O filme apresenta uma rugosidade média ( $R_a$ ) de  $0,3\mu\text{m}$  e uma espessura de  $17\mu\text{m}$ . Para o polimento foi utilizado um prato de ferro fundido nodular (DIN-GGG40), variando a temperatura de polimento e a condição de abrasão. Para análise do desgaste foram utilizadas as técnicas de MEV, MO e AFM, sendo a variação do atrito no decorrer do polimento monitorizada.*

Palavras-chave: diamante CVD, polimento, nitreto de silício, desgaste.

### **INTRODUÇÃO**

O diamante é um material que possui vasta aplicação industrial, tendo em vista as suas ótimas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, além de grande estabilidade química. A estrutura cristalina muito rígida e a ligação totalmente covalente são as responsáveis por estas propriedades. Dentre as técnicas de produção de diamante sintético o processo CVD (*Chemical Vapour Deposition*) é o mais utilizado. Diferentes métodos de ativação dos gases reagentes como o plasma de microondas, filamento quente, tocha de acetileno e laser são aplicados para crescer filmes de diamante. Em todos os casos o tamanho de grão do diamante policristalino produzido por CVD aumenta em função da espessura do filme, o que resulta em um aumento da rugosidade superficial <sup>(1)</sup>.

A rugosidade dos filmes de diamante é um fator limitante em muitas aplicações como, por exemplo, na construção de janelas óticas, condutores térmicos e aplicações onde se exige baixo coeficiente de atrito. Nestes casos, faz-se necessária a redução da rugosidade superficial, sendo uma das alternativas o polimento. Diversas técnicas de polimento foram desenvolvidas com este fim, tais como mecânico, termoquímico <sup>(2)</sup>, termomecânico <sup>(3)</sup>, a laser <sup>(4)</sup>, por bombardeamento iônico <sup>(5)</sup>, entre outras.

Neste trabalho são analisadas as diferenças entre as superfícies polidas a partir de polimento termomecânico e polimento mecânico, comparando as rugosidades finais para um mesmo tempo de polimento.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes de diamante foram crescidos sobre substratos cerâmicos de nitreto de silício por deposição química na fase de vapor excitada por plasma de microondas (MPCVD) com potência de 2,70 kW, tempo de deposição de 5 horas, pressão total de gases de  $1,2 \times 10^4$  Pa e razão de fluxo de gases  $H_2/CH_4=400/25$  sccm. Na Figura 1 apresenta-se um aspecto geral da morfologia de uma amostra representativa de um corpo cerâmico revestido por diamante, apresentando uma espessura de  $34\mu m$  na borda do substrato e  $17\mu m$  no centro, com rugosidade média  $Ra=0.3\mu m$ . A espectroscopia micro-Raman apresenta um pico de diamante bem definido em  $1332,42\text{ cm}^{-1}$  e uma pequena fração de ligações  $sp^2$  em  $1450$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ , como pode ser observado na Figura 2.

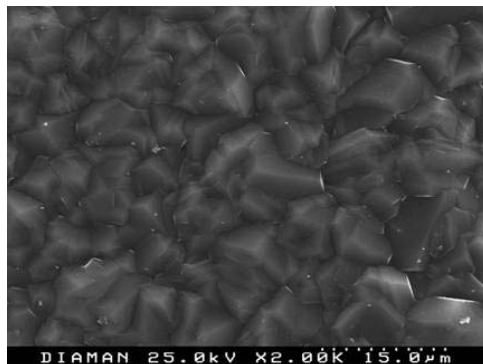


Figura 1: Imagem de MEV do filme de diamante.

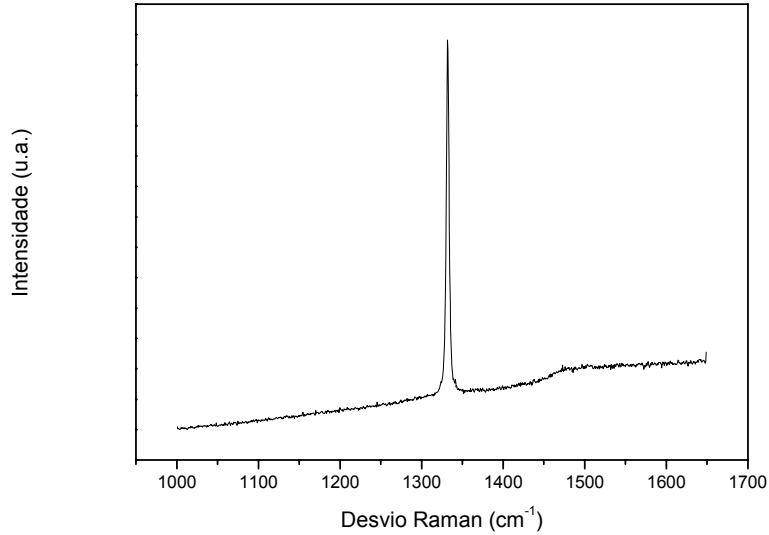


Figura 2: Espectro do filme de diamante obtido por espectroscopia micro-Raman.

Os ensaios de polimento foram realizados em um tribômetro Plint TE92, o qual possibilita o aquecimento a uma temperatura máxima de 600°C e a medição da carga aplicada sobre a amostra. O número de rotações e o coeficiente de atrito são também mensuráveis, possibilitando assim um controle das variáveis de ensaio.

O prato utilizado para o polimento foi de ferro fundido nodular DIN GGG40, cuja composição obtida por fotoespectrometria de massa está apresentada na Tabela 1 e cuja microestrutura é revelada na Figura 3, mostrando a distribuição dos nódulos gráfiticos e das fases ferríticas e perlíticas. O ferro fundido nodular tem uma dureza de 170 HB.

Tabela 1: Composição química do prato de ferro fundido nodular.

Ferro Fundido Nodular					
%C	%P	%S	%Si	%Mn	%Cr
3,37	0,027	0,007	2,95	0,192	0,032
%Mo	%Ni	%Cu	%V	%Sn	%Ti
0,003	0,0253	0,035	0,0065	0,0048	0,0096
%Al	%Pb	%Zn	%B	%Mg	%Zr
0,0128	0,0018	0,0032	0,0003	0,037	0,0081
%Ce	%Te	%Bi	%La	%Fe	
0,0056	0,0023	0,0012	0,0024	89,84	

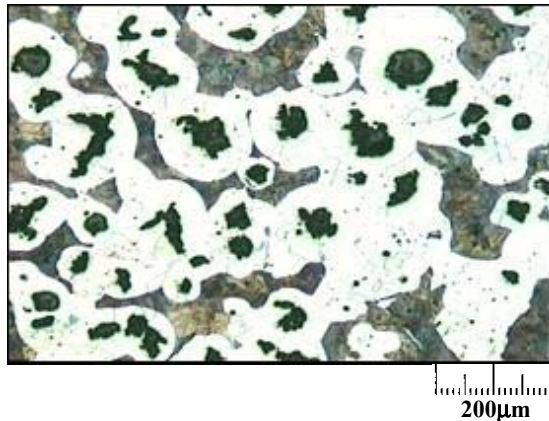


Figura 3: Microestrutura do ferro fundido nodular DIN GGG40. Ataque nital 2%.

O polimento foi realizado com uma pressão de 0,1MPa como descrito por Wang <sup>(6)</sup> e velocidade de rotação de  $0,5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Realizaram-se dois tipos de polimento: i) polimento mecânico, à temperatura ambiente com a utilização de suspensão de diamante de  $15\mu\text{m}$  como abrasivo; ii) polimento termomecânico, à temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e sem a utilização de abrasivo. O tempo de polimento foi de 4 horas para os dois casos.

No sistema de polimento a quente (Figura 4a) o prato de ferro fundido fica fixo na base do forno, enquanto que a amostra com o filme de diamante roda presa a um eixo na parte superior do forno (Figura 4b). No sistema de polimento à temperatura ambiente (Figura 4d), o prato de ferro fundido na parte inferior é colocado no interior de um recipiente no qual a suspensão abrasiva é injetada a partir do centro, migrando para a periferia pela atuação de forças centrifugas do polimento (Figura 4c).

Empregaram-se para a caracterização do progresso de polimento as técnicas de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM).

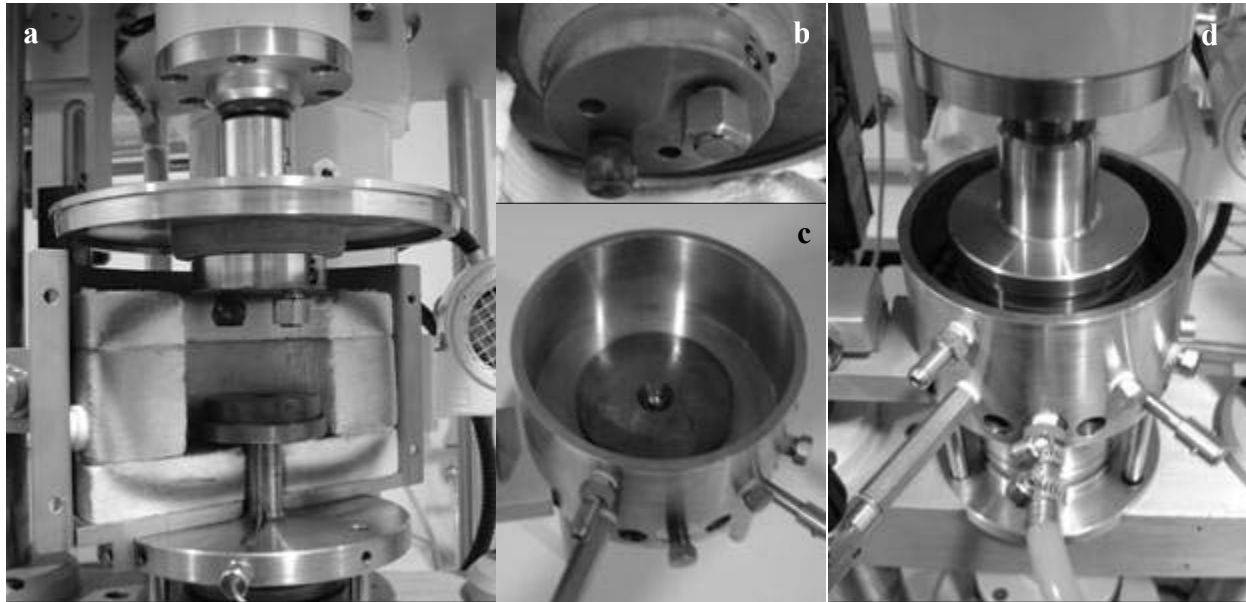


Figura 4: (a) Sistema de polimento utilizado para polimento termomecânico; (b) parte superior do sistema de polimento com o filme de diamante já fixado; (c) parte inferior do sistema de polimento mecânico, onde o prato é fixado em um recipiente para injeção da suspensão de diamante; (d) sistema utilizado no polimento mecânico já montado.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 5 apresenta-se um conjunto de imagens de microscopia AFM do filme de diamante antes do polimento (Figura 5a), após polimento mecânico (Figura 5b) e polimento termomecânico (Figura 5c). A rugosidade média na região mais polida pela técnica à temperatura ambiente é de  $R_a=45\text{nm}$ , enquanto que o filme polido a alta temperatura apresentou um  $R_a=20\text{nm}$ . No entanto, neste último caso, a diminuição significativa da rugosidade ocorreu apenas nas bordas, ficando uma região central sem polimento.

O aspecto superficial dos filmes de diamante após polimento é igualmente revelado por micrografias MEV na Figura 6. A região intermediária entre a parte que ficou polida e a que não foi afetada pode ser observada na Figura 6c. A ineficiência do polimento no centro da amostra deve-se à diferença de  $17\mu\text{m}$  entre as espessuras do filme de diamante na periferia e no centro. Este fenômeno é explicado pela efeito de “antena” na deposição CVD assistida por micro-ondas que ocorre na borda das

amostras, fazendo com que estas aqueçam mais que no centro e, portanto, tenham uma taxa de deposição de diamante maior <sup>(7)</sup>.

Na Figura 6a é visível a presença de micro-cavidades na amostra polida por polimento mecânico. Estas revelam-se também nas amostras polidas termomecanicamente, mas a uma escala reduzida (Figura 6b). A presença de micro-cavidades relaciona-se com a morfologia de crescimento do filme de diamante CVD, correspondendo à transição entre cristais com hábitos diversos (cúbico, octaédrico, cubo-octaédrico) que crescem com ângulos diferentes. Como os vértices dos cristais são truncados durante o polimento por abrasão ou desgastados por um processo termoquímico, as transições entre cristais interceptam a superfície na forma de micro-cavidades <sup>(8)</sup>.

O atrito medido nos ensaios à temperatura de 400°C foi elevado, resultando em valores de coeficiente de atrito ( $\mu$ ) de 2 e 3,5, dada a interação química e a componente adesiva entre o diamante e o ferro fundido. Para o ensaio de polimento mecânico não foi possível determinar o coeficiente de atrito uma vez que o agente abrasivo estava em suspensão oleosa, proporcionando um atrito entre o filme e o prato muito baixo para a pressão utilizada.

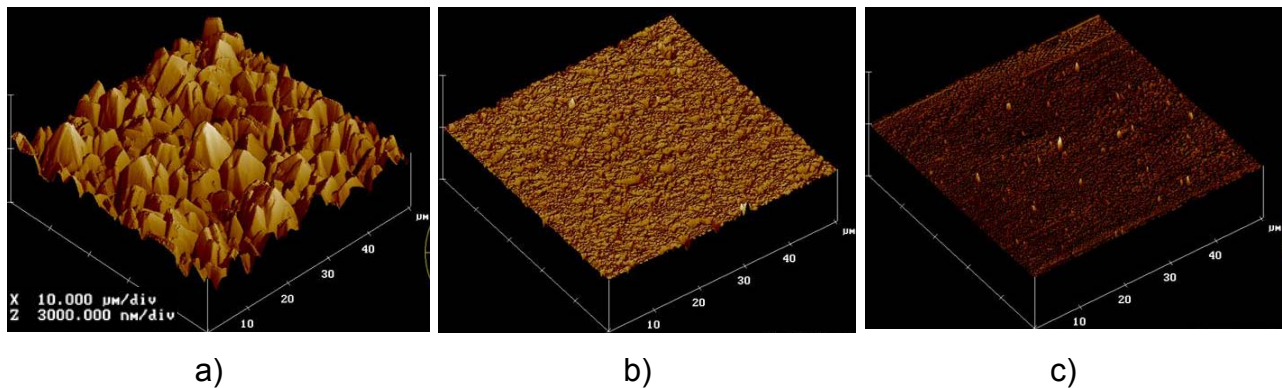


Figura 5: Imagens AFM dos filmes de diamante (a) antes do polimento; (b) após polimento mecânico; (c) após polimento termomecânico.

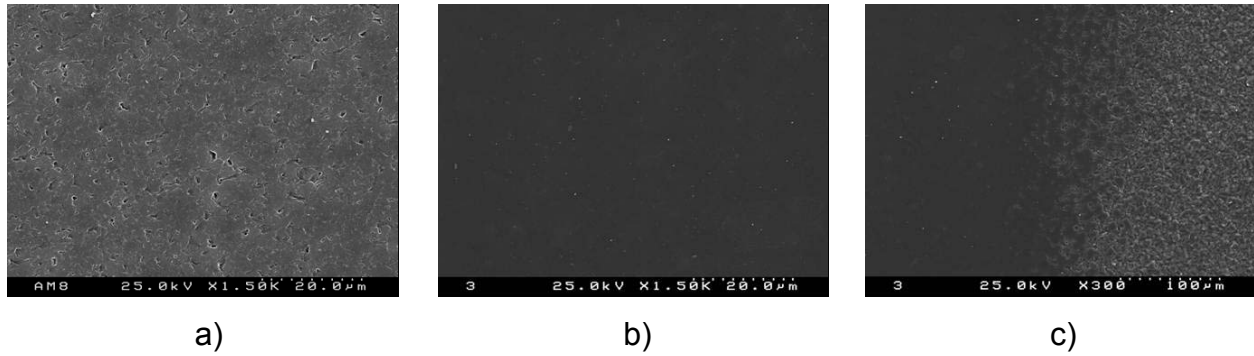


Figura 6: Micrografias MEV dos filmes de diamante (a) após polimento mecânico; (b) após polimento termomecânico; (c) na transição entre a região polida e o centro.

## CONCLUSÕES

O objetivo de reduzir significativamente a rugosidade nominal dos filmes de diamante CVD foi parcialmente atingido pelas técnicas de polimento mecânico à temperatura ambiente com pasta abrasiva e polimento termomecânico a 400°C em prato de ferro fundido nodular, considerando que os valores de rugosidade média foram reduzidos em cerca de 10 vezes. No entanto, a redução significativa da rugosidade ficou limitada à periferia da amostra dada a maior espessura do filme de diamante nesta região pelo efeito de “antena” inerente à activação por micro-ondas. Para desenvolver uma metodologia de polimento adequada para os filmes de diamante depositados sobre nitreto de silício é necessária a utilização de equipamentos com maior rigidez e estabilidade, que devem proporcionar um perfeito acoplamento entre o prato e o filme de diamante, fazendo com que este entre em contato total com o prato.

## AGRADECIMENTOS

Agradece-se ao técnico António José Fernandes do Departamento de Física da Universidade de Aveiro o crescimento dos filmes de diamante MPCVD. Este trabalho foi executado no âmbito do projecto FCT POCI/CTM/59449/2004. O trabalho da co-autora F.A. Almeida é financiado pelo Programa Alβan, European Union Program of High Level Scholarships for Latin America, nº E03D06378BR.

## REFERÊNCIAS

1. ABREU, C. S.; OLIVEIRA, F. J.; BELMONTE, M.; FERNANDES, A. J. S.; SILVA, R. F.; GOMES, J. R. Grain size effect on self-mated CVD diamond dry tribosystems. *Wear*, v.259, p. 771-778, 2005.
2. BRUSHAN, B.; SUBRAMANIAM, V. V.; MALSHE, A.; GUPTA, B. K., RUAN, J. Tribological properties of polished diamond films. *Journal of Applied Physics*, v.74, p.4174-4180, 1993.
3. JIN, S.; CHEN, H.; GRAEBNER, H. E.; MCCORNACK, M.; REISS, M. E. Thermal conductivity in molten-metal-etched diamond films. *Applied Physics Letters*, v.63, p. 622-624, 1993.
4. OZKAN, A. M.; MALSHE, A. P.; BROWN, W. D. Sequential multiple-laser-assisted polishing of free-standing CVD diamond substrates. *Diamond and Related Materials*, v.6, p. 1789-1798, 1997.
5. HIRATA, A.; TOKURA, H.; YOSHIKAWA, M. Smoothing of chemically vapour deposited diamond films by ion beam irradiation. *Thin Solid Films*, v.212, p.43-48, 1992.
6. WANG, C. Y.; ZHANG, F. L.; KUANG, T. C.; CHEN, C. L. Chemical/mechanical polishing of diamond films assisted by molten mixture of  $\text{LiNO}_3$  and  $\text{KNO}_3$ . *Thin Solid Films*, v.496, p. 698-702, 2006.
7. FERNANDES, A. J. S.; SILVA, V. A.; CARRAPICHANO, J. M.; DIAS, G. R.; SILVA, R. F.; COSTA, F. M. MPCVD diamond tool cutting-edge coverage: dependence on the side wedge angle. *Diamond and Related Materials*, v.10, p. 803-808, 2001.

8. MALSHE, A. P.; PARK, B. S.; BROWN, W. D.; NASEEM, H. A. A review of techniques for polishing and planarizing chemically vapor-deposited (CVD) diamond films and substrates. ***Diamond and Related Materials***, v.8, p. 1198-1213, 1999.

## **MECHANICAL POLISHING OF CVD DIAMOND POLYCRYSTALLINE FILMS**

### **ABSTRACT**

*A tribometer is used for mechanical polishing of diamond films grown by MPCVD technique on silicon nitride substrates. The coatings are characterized by an average surface roughness ( $R_a$ ) of  $0,3\mu\text{m}$  and a thickness of about  $17\mu\text{m}$ . A nodular cast iron (DIN-GGG40) was used as polishing plate, varying the polishing temperature and the abrasive condition. SEM, OM and AFM techniques were used for wear assessment, the friction coefficient evolution being monitored during the polishing procedure.*

Keywords: CVD diamond, polishing, silicon nitride, wear.