

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/04.01.16.43-TDI

# ESTUDO SOBRE A OTIMIZAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DO COBRE A PARTIR DE FILMES DE DIAMANTE CVD

Kenya Aparecida Alves

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 11 de fevereiro de 2015.

URL do documento original: <http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3J8SC3S>

> INPE São José dos Campos 2015

### **PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE Gabinete do Diretor (GB) Serviço de Informação e Documentação (SID) Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970 São José dos Campos - SP - Brasil Tel.:(012) 3208-6923/6921 Fax: (012) 3208-6919 E-mail: pubtc@sid.inpe.br

### COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544): Prosidente:

### Presidente:

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

### Membros:

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

Dr. Amauri Silva Montes - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Joaquim José Barroso de Castro - Centro de Tecnologias Espaciais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

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

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

### BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT) Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

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

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

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/04.01.16.43-TDI

# ESTUDO SOBRE A OTIMIZAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DO COBRE A PARTIR DE FILMES DE DIAMANTE CVD

Kenya Aparecida Alves

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 11 de fevereiro de 2015.

URL do documento original: <http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3J8SC3S>

> INPE São José dos Campos 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Alves, Kenya Aparecida.

Al<br/>87e Estudo sobre a otimização da difusividade térmica do cobre<br/> a partir de filmes de diamante CVD / Kenya Aparecida Alves. – São José dos Campos : INPE, 2015.

xxiv + 108 p.; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/04.01.16.43-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.

Orientador : Dr. Evaldo José Corat.

1. Diamante CVD. 2. Difusividade térmica. 3. Cobre. I.Título.

 ${\rm CDU}\ 533.735\text{-}034.3\text{:}666.23$ 



Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Doutor(a) em

ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores

Dr. Evaldo José Corat

Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi

Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dr. João Paulo Barros Machado

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

Dr. Nicolau André Silveira Rodrigues

Convidado(a) / ITA/DCTA / São José dos Campos - SP

Dra. Úrsula Andréia Mengui

Amman 0

Convidado(a) / UNIP / São José dos Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

💓 unanimidade

Engo Aparicida Ales Aluno (a): Kenya Aparecida Alves

São José dos Campos, 11 de Fevereiro de 2015

"A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, mas em ter novos olhos".

(Marcel Proust)

A meus pais (Sebastião e Luzia *in memoriam*). A minha irmã Elanza. Ao meu noivo Márcio.

### AGRADECIMENTOS

Para iniciar os agradecimentos, tenho que olhar para trás e relembrar vários anos de trabalho. Ao logo desses anos que resultaram nesta tese, familiares, amigos, professores e instituições me ajudaram. Sem o apoio contínuo e a contribuição e dedicação coletiva de várias pessoas, certamente este trabalho não seria possível.

E agora que alcanço meus objetivos não poderia deixar de reconhecer o auxílio deles e registrar minha mais profunda gratidão.

Começo, como não poderia ser diferente, por agradecer a meus pais. Obrigada por todo esforço de vocês fizeram para minha formação pessoal e profissional.

A minha querida irmã, Elanza que sempre me incentivou e me apoiou até mesmo nas mais loucas decisões.

Ao meu noivo Márcio pelo carinho e paciência. Sem seu apoio e companherismo não teria conseguido.

Ao meu orientador Dr. Evaldo José Corat, muito obrigada pela confiança depositada em mim e principalmente pela paciência.

A todos os amigos do grupo DIMARE, especialmente ao pessoal da minha sala, Divani, Cintia, Úrsula, Leonardo, Adriana, André, Fernando, Diego, Dalva e Marta.

À Maria Lúcia pelo apoio nas análises MEV, ao João Paulo pelo auxílio com análises de Raio-X e a todos que fazem parte do LAS/INPE.

Agradeço, ainda, ao INPE, por ter me proporcionado condições para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao IEAv nas pessoas de Getúlio e Nicolau pelo apoio na utilização dos laser.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim, agradeço aqui a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

#### RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um compósito de Cu/Diamante para obter um filme de diamante CVD com boa adesão ao substrato de cobre e alta difusividade térmica para aplicações eletrônicas e térmicas. A amostra com filme de diamante sobre o substrato de cobre com o compósito de cobre e grãos de diamante após o processo de refusão a laser apresentou um melhora de aproximadamente 50% do valor da difusividade térmica do cobre de 113 mm<sup>2</sup>/s. A deposição de filmes de diamante diretamente sobre o cobre produz pouca adesão devido a não afinidade do carbono ao cobre e, portanto a não formação de carbeto e a alta incompatibilidade de seus coeficientes de expansão térmica. Um processo em duas etapas deixa o Cu/Diamante incrustados, fornecendo ancoragem do filme quanto alívio do estresse térmico. O primeiro passo envolve a eletrodeposição do cobre misturado com grãos de diamante (10-50µm). O segundo e essencial passo foi o processo de refusão a laser para modificar o cobre eletrodepositado a um estado de fusão, e melhorar o ancoramento dos grãos de diamante na superfície. O filme de diamante CVD foi depositado sobre esta superfície utilizando o método de Deposição Química de fase de Vapor por Filamento Quente (HFCVD). A interface do compósito Cu-Diamante e o filme de diamante foram caracterizados com Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X, Espectroscopia de espalhamento Raman e a medição da difusividade térmica das amostras foi feita pelo método do Flash de Laser.

#### STUDY ON THE OPTIMIZATION OF COPPER THERMAL DIFFUSIVITY FROM CVD DIAMOND FILMS

#### ABSTRACT

In this work, we developed a Cu/Diamond composite to achieve chemical vapor deposited (CVD) diamond films with good adhesion on copper substrates and high thermal diffusivity for electronic and thermal applications. The sample with CVC diamond films on copper and composite copper and grains diamonds after the laser glazing process showed improvement of approximately 50% higher than the thermal diffusivity of copper, 113m<sup>2</sup>/s. The direct diamond film deposition on copper yields poor adhesion because of carbon non affinity to copper and the high mismatch of their thermal expansion coefficients. A twostep process let a Cu/Diamond composite inlay that provide both film anchoring and stress relief. The first step involved electroplating of Cu mixed with diamond powder (10-50µm) on copper. The essential second step was laser glazing to change the electroplated copper to a molten state, which improved diamond powder embedding into surface. The CVD diamond film was deposited on top using Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD) method. The Cudiamond composite interlayer and the CVD diamond film characterization included Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive X-ray (EDX/EDS), Raman Spectroscopy, and composite thermal diffusivity was measured by the laser flash method.

### LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Dissipador passivo de cobre. O dissipador é feito totalmente de cobre sem nenhum tipo de revestimento
Figura 2.2 – Dissipador ativo de cobre 10
Figura 2.3 - PC refrigerado a água lançado pela <i>Versarien Plc</i> no Reino Unido. 
Figura 2.4 - Adaptação do diagrama pressão/temperatura de equilíbrio das fases do diamante e grafite
Figura 2.5 - Desenho do esquema do reator utilizado para deposição de filmes de diamante CVD (a) filamento quente e (b) Micro-ondas
Figura 2.6 - Representação esquemática das reações e do processo de crescimento de diamante CVD no reator de filamento quente
Figura 2.7 – Desenho esquemático da interface de estrutura planar 25
Figura 2.8 - Desenho esquemático da interface de estrutura de incrustação 26
Figura 2.9 - Variação da difusividade do carbono e no cobre de alguns materiais e a formação de carbeto
Figura 2.10 - Coeficiente de Expansão Térmica do diamante e do cobre em função da temperatura
Figura 2.11 – Esquema ilustrando o mecanismo de formação de depósitos por
Figura 2.12 - a) Esquema básico de uma célula eletrolítica galvanostática e b) uma
Figura 2.13 – Representação esquemática dos vários tipos de tratamentos superficiais a laser: a) refusão (glazing), b) alloying e c) cladding
Figura 2.14 - Faixa de condutividade térmica de diversos materiais em temperatura ambiente
Figura 2.15 - Variação da condutividade térmica dos materiais com a temperatura
Figura 2.16 - Diagrama de um equipamento do tipo "laser-flash"

## <u>Pág.</u>

Figura 2.17 - Condições de contorno para o desenvolvimento do método flash do pulso de energia
Figura 2.18 – Medida de difusividade térmica 48
Figura 3.1- Fluxograma explicativo sobre a metodologia utilizada neste trabalho
Figura 3.2- Interação do feixe de elétrons incidente na amostra 56
Figura 3.3 - Esquema do processo de eletrodeposição usada neste trabalho. 58
Figura 3.4 - Suporte utilizado para colocar a amostra de cobre e o anodo de cobre para eletrodeposição do cobre juntamente com os grãos de diamantes 60
Figura 3.5 - Esquema utilizado durante a eletrodeposição do cobre com os grãos de diamantes
Figura 3.6 - Esquema do processo de Refusão a laser usado no trabalho 62
Figura 3.7 - Laser de CO <sub>2</sub> no laboratório de IEAV –DCTA62
Figura 3.8 - Esquema de um reator de HFCVD 64
Figura 3.9 - a) Reator de HFCVD usado neste trabalho, com parte externa e os painéis de controle, b) esquema da parte externa e c) a parte interna do reator
Figura 3.10 - Sensor de temperatura PVDF usado no experimento 68
Figura 3.11 - Esquema da bancada utilizada nas medições da termodifusividade das amostras
Figura 3.12 - Esquema de aquecimento da parte superior traseira ou inversa desconsiderando os efeitos de perda de energia e pulso finito
Figura 3.13 – Gráfico da equação de Boltzmann (a) e o gráfico obtido a partir da equação de Boltzmann utilizado na análise difusividade (b)
Figura 4.1 - Imagem de MEV do filme de cromo sobre o cobre em duas amostras eletrodepositadas em condições diferentes (a) o cromo tem aparência irregular e em (b) o cromo tem fraturas o que identifica o cromo duro
Figura 4.2- Gráfico da analise química da camada de cromo depositada sobre o cobre

Figura 4.3 - Superfície do compósito cobre e grãos de diamantes nas primeiras tentativas de deposição. (a) apresenta uma alta densidade de grãos de diamante soltos, (b) amostra com baixa densidade de grãos de diamante...... 77

Figura 4.4 - Imagens MEV da superfície do cobre eletro depositado com grãos de diamante de três amostras diferentes (a), (b) e (c), mostrando uma padronização da deposição do compósito de cobre e grãos de diamantes..... 79

Figura 4.5 - Imagens MEV do cobre eletrodepositado com grãos de diamante ancorados. (a) grãos de diamante descobertos. (b) grãos ancorados mecanicamente, (c) grãos de diamante com boa ancoragem mecânica. ....... 80

Figura 4.7 – Primeiras tentativas de implementação do processo de refusão a

 Figura 4.18 - O espectro Raman do filme de diamante sobre a interface do compósito cobre e grãos de diamantes após o processo de refusão a laser... 92

Figura 4.21 - Resultado das medições de difusividade térmica, em mm<sup>2</sup>/s. .... 96

### LISTA DE TABELAS

# LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Chemical Vapor Deposition
Departamento de Ciência e Tecnologia da Aeronáutica
Laboratório de Desenvolvimento de Aplicações de Laser e Óptica
Analise Dilatometrica
Diamante e Materiais Relacionados
Calorimetria Exploratória Diferencial
Analise Térmica Diferencial
Energy Dispersive X-ray
Hot Filament Chemical Vapor Deposition
High Pressure High Temperature
Instituto de Estudos Avançados
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados
Laboratório Associado de Sensores e Materiais
Light Flash Analysis
Microscópio Eletrônico de Varredura
Neodymium-doped yttrium aluminum garnet
Polyvinylidene Difluoride
Transverse Electro-Magnetic
Termogravimetria
Propriedades Termofisicas
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## SUMARIO

<u>Pág.</u>

1 INTRO	DDUÇÃO	1						
1.1 Obje	1.1 Objetivos							
1.2 Organização da Tese 4								
2 REVIS	2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA							
2.1 Diss	ipadores de calor	7						
2.1.1	Dissipadores passivos	8						
2.1.2	Dissipadores ativos	10						
2.1.3	Dissipadores refrigerados com líquido	10						
2.1.4	Dissipadores de calor de Cobre/Diamante CVD	11						
2.2 Film	e de Diamante	12						
2.2.1	Histórico da Síntese do Diamante	15						
2.2.2	Mecanismos de Deposição Química a Partir da Fase Vapo	or 18						
2.3 Film	e de Diamante sobre o cobre							
2.4 Eleti	rodeposição							
2.5 Proc	cesso de Refusão à Laser – Laser Glazing	33						
2.6 Prop	priedades térmicas	39						
2.6.1	Técnica de caracterização térmica							
2.6.2	Método do Flash de Laser(LFA)							
3 MATE	RIAIS E MÉTODOS	51						
3.1 Técr	nicas de Caracterização	53						
3.1.1	Espectroscopia de Espalhamento Raman	53						
3.1.2 Energi	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrosco ia Dispersiva de Raios-X (EDS/EDX)	opia de 54						
3.2 Pré-	Tratamento	57						
3.3 Proc	cesso de Eletrodeposição	57						
3.3.1	Eletrodeposição do Cromo	59						

	3.3.2	2	Eletrodeposição do cobre com grãos de diamantes	59
3.4	Pr	oce	esso de Refusão a Laser	61
3.5	De	эро	sição do filme de Diamante sobre o Substrato	64
3.6	M	éto	do do Flash de Laser ou Método do Fluxo de Energia – LFA	(Laser
Flas	sh Ar	naly	<i>r</i> sis)	67
4	RES	SUL	TADOS	73
4.1	Са	ara	cterização da morfologia e da estrutura das interfaces	74
	4.1.	1	Interface Planar de Cromo	74
	4.1.2	2	Interface de Incrustação do compósito Cu/Diamante	77
	4.1.3 proc	3 :ess	Interface de Incrustação do compósito Cu/Diamante após o so de Refusão a Laser	81
4.2	Fil	lme	e de diamante obtido sobre o cobre a partir das interfaces	87
4.3	M	edi	ções de difusividade térmica	93
5	CON	ICL	USÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	99
REI	FERÉ	ÊNC	CIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

## 1 INTRODUÇÃO

Revestimentos de filmes diamante em cobre têm potenciais aplicações eletrônicas e térmicas devido às suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas e térmicas (SUNG; LIN, 2010; ALI *et al.*, 2000; QUI *et al.*, 2011).

O diamante tem, à temperatura ambiente, uma alta condutividade térmica de 2000 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, o que é cinco vezes maior do que o cobre (395 W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>). Young (2007) apresentou uma simulação de estresse térmico e fluxo de calor em uma configuração de um espalhador de calor de Cu/Diamante. Este trabalho mostra que a condutividade térmica efetiva aumenta com a espessura da camada de diamante. Portanto, o revestimento de diamante sobre o cobre pode ser usado como dissipadores de calor. No entanto, muitos trabalhos mostram a dificuldade na deposição do filme de diamante diretamente sobre o cobre (ZIN-BIN et al., 2000; FAN et al, 1999; ALI et al., 1999; QUI et al., 2011). Isto ocorre devido à não afinidade de carbono ao cobre e à alta incompatibilidade dos seus coeficientes de expansão térmica (ZIN-BIN et al., 2000; FAN et al., 1999; QUI et al., 2011). Esta combinação de propriedades resulta na fraca adesão do filme de diamante sobre o substrato de cobre.

Em diversos trabalhos tem-se a proposta da adição de uma interface de um metal entre o filme de diamante e o substrato de cobre para melhorar a aderência do diamante ao cobre (ZIN-BIN, 2000; FAN, 1999; ALI *et al.*, 1999; QUI *et al.*, 2011). Fan *et al.*, (1999) sugere uma interface de titânio, por ser capaz de formar uma ligação suficientemente forte de carboneto e possui uma elevada difusão dentro do substrato de cobre. Ralchenko *et al* (1995) empregou uma interface de tungstênio para melhorar a adesão entre o cobre e diamante. Ali *et al.* (1999) estudaram o filme de diamante depositado sobre substrato de cobre com uma interface de cromo e obtiveram aderência razoável. Zhi-bin *et al.* (2000) utilizaram uma interface de níquel para a melhoria da adesão de filmes de diamante sobre o cobre por formação de uma liga de Cu-Ni-C e Ni ou ligações químicas Ni-CH. Resende *et al.* (2000) utilizaram uma estrutura de múltiplas camadas feitas de níquel, diamante e

nitreto de cromo sobre o cobre para o crescimento de diamante CVD em ferramentas abrasivas.

Recentemente Qiu *et al* (2011) apresentaram resultados promissores de filmes de diamante depositados sobre substratos de cobre com uma interface de incrustação do compósito cromo-diamante. De acordo com Qiu *et al* (2011), a estrutura planar e a de incrustação depende da interface. Para garantir o sucesso de uma estrutura de incrustação o diamante em pó precisa ancorar profundamente na interface de metal (QIU *et al* ,2011).

A maioria destas alternativas descritas na literatura almeja obter uma interface que poderia interagir com o cobre e com diamante para aumentar a adesão. A necessidade de âncoras de grãos de diamante para aliviar o estresse térmico caracteriza a necessidade de estruturas de incrustação. No entanto, a maioria dos materiais de interface diminui a condutividade térmica, o que limita a aplicabilidade em dissipadores térmicos.

O cobre tem baixa molhabilidade a partículas de diamante, além disso, não ocorrem reações químicas entre eles, o que resulta em fraca ligação interfacial (QIU *et al.*, 2011). Isso faz com que partículas de diamante fiquem fracamente ancoradas em cobre galvanizado limitando a possibilidade de utilização de uma incrustação somente no cobre e é por esta razão que Qiu *et al* (2011) utiliza como alternativa uma interface de Cu/Cr.

A aplicação do laser em engenharia de superfície é um processo bem conhecido, usado ao longo das últimas duas décadas e torna-se útil para ultrapassar alguns limites indicados acima. Os tratamentos de superfície por fusão à laser permite o aquecimento seletivo e a fusão da superfície. Este aquecimento seletivo altera as propriedades da superfície do material por causa de fusão rápida, seguida por rápida solidificação. Narayan *et al.* (1991) utilizou-se de um laser excimer para irradiar filmes de carbono sobre a superfície de cobre através de pulsos de laser. Os rápidos ciclos de fusão-solidificação da superfície de cobre permite a nucleação de diamante CVD fixados no substrato. Irradiação laser cria um núcleo sp<sup>3</sup> na superfície de cobre para o crescimento de diamante CVD. Iravani *et al.* (2013) utilizou-se de uma

pré-mistura contendo cobre, estanho, titânio e de diamante sobre um substrato de aço de baixo carbono para um revestimento à laser, com baixo tempo de interação e alta taxa de resfriamento.

Este trabalho explora a possibilidade de utilizar uma interface de estrutura de incrustação do compósito de Cu/Diamante. Pesquisou-se meios que possibilitem obter filmes de diamante CVD depositado sobre o substrato de cobre com boa adesão. Dois métodos foram escolhidos, um utilizando-se de uma camada de cromo eletro-depositado como interface de estrutura planar. E outro, que se mostrou mais viável, tendo o cobre com grãos de diamante eletro-depositados como interface de estrutura de incrustação, obteve-se aumento da rugosidade superficial e melhor adesão entre o filme depositado e o substrato. Para melhorar a ancoragem dos grãos de diamantes na interface de estrutura de incrustação utilizou-se do processo de Refusão a Laser (Laser Glazing) que provoca a fusão local unindo o cobre ao grão de diamante na interface.

No que concerne à deposição do filme de diamante foi utilizado um reator de filamento quente, conhecido como HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition). A opção pelo uso do reator do tipo HFCVD foi por ser de fácil manuseio e tem-se mostrado, através da literatura e da experiência do grupo DIMARE, eficiência na deposição de filmes de diamante.

Foram obtidos resultados sobre a produção, estrutura e características interfaciais dos filmes de diamante depositados sobre substratos de cobre com uma interface com estrutura de incrustação Cu-diamante. Micro Espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar o estresse residual e a qualidade da fase de diamante. A morfologia da superfície dos filmes de diamante e da interface foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Analise por Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raio-X (EDS/EDX) determinou a composição química da camada interfacial. Foram feitas medições de difusividade térmica das amostras com o filme de diamante CVD e das interfaces desenvolvidas a partir do cobre utilizando-se da técnica de Flash Laser.

3

Este trabalho foi realizado nas instalações do grupo Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) através do projeto Pró-Engenharia 074/2009 da CAPES em parceria com o Laboratório de Desenvolvimento de Aplicações de Laser e Óptica (DEDALO) do Instituto de Estudos Avançados (IEAv-DCTA), onde foi realizado o processo de Refusão a laser e método do Flash de Laser.

### 1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver um compósito de Cu/Diamante CVD de alta difusividade térmica para aplicações eletrônicas e térmicas. E como objetivos específicos: estabelecer um método para deposição de filmes de diamante em substratos de cobre, além de fazer as medições e comparações das difusividades térmicas dos compósitos desenvolvidos para potencial aplicação como dissipadores de calor.

### 1.2 Organização da Tese

Este trabalho está organizado de forma a apresentar uma visão geral de como hoje se encontra o desenvolvimento de dissipadores de calor e o estudo da adesão do filme de diamante sobre o substrato de cobre.

No segundo capítulo têm-se as revisões bibliográficas acerca dos dissipadores de calor, do filme de diamante, histórico e mecanismos de deposição, da adesão do filme de diamante sobre cobre, do processo de Refusão a Laser (Laser Glazing), do método do Flash de Laser e técnicas de caracterização térmicas.

No terceiro capítulo têm-se os materiais e métodos, com as técnicas de caracterização empregadas nas análises das amostras durante o

desenvolvimento do trabalho experimental, uma descrição do processo de Refusão a Laser utilizado para melhorar a ancoragem dos grãos de diamantes. No final deste capitulo é feita uma descrição do método do flash de laser e uma descrição específica da análise feita dos dados para obtenção dos resultados de difusividade.

No quarto capítulo são apresentados os resultados relacionados a caracterização morfológica e estrutural das amostras obtidas. As caracterizações morfológicas foram realizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as estruturais foram realizadas pela técnica de espectroscopia de espalhamento Raman e de energia dispersiva de Raio-X (EDS ou EDX). Os resultados da difusividade térmica obtida em cada interface, e uma correlação entre as características das amostras, também é mostrada neste capítulo.

O quinto capítulo sumariza e conclui todos os resultados discutidos deste trabalho.

### 2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

#### 2.1 Dissipadores de calor

A temperatura de um componente tem papel importante na determinação do desempenho de um equipamento. De um modo geral, à medida que a temperatura aumenta consequentemente o desempenho diminui.

O interesse no aprimoramento da transferência de calor envolve diversas aplicações como a refrigeração microeletrônica, especialmente em unidades de processamento central, dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos e de chips IC, tal como lasers diodo em estado sólido, trocadores de calor em escala macro e micro, refrigeração do aerofólio interno de uma turbina a gás, elementos de combustível nuclear de usinas de energia, e dispositivos biomédicos. No caso da indústria eletrônica, devido à demanda por produtos cada vez menores e potentes, as densidades de energia de componentes eletrônicos têm aumentado a cada ano, e a temperatura máxima do componente é um dos principais fatores que controlam a confiabilidade desses produtos. Muitos trabalhos mostram a busca por novos métodos mais eficientes, efetivação de novas tecnologias, economia de matéria-prima, redução do impacto ambiental, que aumente a transferência de calor da superfície dispersando-o no fluido circundante. Na maioria desses métodos, o dispositivo de arrefecimento está ligado à superfície quente de quaisquer aparelhos a fim de aumentar a área de superfície e assim reduzir a temperatura dos dispositivos, melhorando a dissipação de calor de zonas quentes.

Um dissipador de calor é geralmente feito de metais de alta condutividade térmica, que, pelo fenômeno da condução térmica, busca maximizar, via presença de uma maior área exposta ao um fluxo térmico, aumenta a taxa de dissipação térmica, ou seja, de calor entre qualquer superfície com a qual esteja em contato térmico e o ambiente externo. Um conjunto de pinos barbatanas, micro-canais, tubos de calor, câmara de vapor, são exemplos

empregados para a dissipação do calor. O desempenho do dissipador de calor pode ser avaliado por vários fatores: material, superfície, planicidade de superfícies de contato, configuração e requisitos de ventilação.

Os materiais mais comuns entre os dissipadores de calor são o alumínio e o cobre. Eles são os materiais comuns devido às altas condutividades (AI = 205 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> e Cu = 395 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), além disso, são de baixo custo, e facilidade no que diz respeito à capacidade de industrialização. O diamante CVD tem a melhor condutividade térmica de todos os materiais conhecidos. À temperatura ambiente, o diamante tem condutividade térmica de 2000 W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, cinco vezes mais que o cobre, esta propriedade junto com a baixa expansão térmica e uma alta resistividade elétrica, faz do diamante o melhor material para aplicações em dissipadores de calor, principalmente em dispositivos eletrônicos (GODWIN, 1993; ANGUS, 1991; BUTLER, WOODIN, 1993, CORREA, 2004).

Nas seções 2.1.1 a 2.1.3 têm-se os diferentes tipos de dissipadores mais comercializados e na seção 2.1.4 têm-se os dissipadores de calor com Cobre/Diamante CVD.

#### 2.1.1 Dissipadores passivos

Os valores tipicamente usados para expressar a eficiência de um dissipador são a resistência térmica e a "queda de pressão". A resistência térmica é expressa como o aumento da temperatura em Kelvin por Watt (K W<sup>-1</sup>). Quanto menor o valor, melhor o desempenho térmico do dissipador. A queda de pressão é a resistência encontrada pelo ar para se mover através do dissipador, e deve ser idealmente a mais baixa possível. Em geral estes dispositivos são construídos em alumínio ou cobre devido a altas condutividades térmicas (condição indispensável) e em alguns são uma mistura dos dois. Entre a superfície de onde origina o calor e o dissipador, deve-se utilizar algum elemento que facilite a transferência de calor, dado que nenhuma das superfícies é perfeitamente plana, ocasionando assim pequenos pontos onde o contato entre as duas superfícies não ocorre, diminuindo assim a transferência de calor para o dissipador. Em componentes de hardware é utilizada uma pasta térmica ou uma fita térmica auto-colante. Estes recursos preenchem as micro-fraturas existentes do processo de fabricação, evitando qualquer espaçamento entre a superfície do chip e a superfície do dissipador de calor.

Os dissipadores passivos são do tipo mais simples de dissipadores de calor e normalmente consistem apenas de um bloco com várias aletas. Os dissipadores passivos, como o mostrado na Figura 2.1, não são dotados de ventoinhas, por isso são extremamente dependentes do fluído refrigerante que está sendo utilizado. O fenômeno mais comum de transferência de calor nesses tipos de dissipadores, além da condução, é a convecção natural formada pela diferença de temperatura entre o ambiente e o dissipador. Estes dissipadores possuem vantagens como não gerar ruído e não consumir eletricidade, pois não necessitam de bombas ou ventoinhas para funcionar. Podem-se usar alguns fluídos refrigerantes, como: Nitrogênio Líquido, Hélio, etc., para aumentar a transferência de calor (JR, 2012; MOSTAFAVI, 2012 e SCHUT, 2014).



Figura 2.1 - Dissipador passivo de cobre. O dissipador é feito totalmente de cobre sem nenhum tipo de revestimento. Fonte: Crispim (2013).

#### 2.1.2 Dissipadores ativos

Dissipadores ativos ou coolers como pode ser visto na Figura 2.32, têm uma capacidade de refrigeração muito melhor que o dissipador passivo, para o mesmo líquido refrigerante, já que combinando uma maior área de dissipação e uma corrente do fluído passando por essa área, é possível dispersar muito mais calor, por que além da condução, há o fenômeno da convecção térmica forçada, que ocorre quando o fluído passa pela superfície do dissipador. Tem seu uso destinado a componentes que geram grande quantidade de calor, como os processadores (JR, 2012; MOSTAFAVI, 2012 e SCHUT, 2014).



Figura 2.2 – Dissipador ativo de cobre. Fonte: Zalman (2014).

### 2.1.3 Dissipadores refrigerados com líquido

Sistemas eletrônicos de alta potência podem utilizar refrigeração com circulação forçada de líquidos. Em geral os componentes são montados em placas metálicas de cobre ou alumínio, através da qual circula o líquido refrigerante, normalmente por condutores ocos soldados à placa.

Água é provavelmente o melhor líquido para resfriamento em termos de densidade, viscosidade, condutividade térmica e calor específico. Para
operação de longa duração deve-se prever uso de água destilada e deionizada o que previne a corrosão e sedimentação ao longo dos dutos. Se a temperatura esperada estiver na faixa abaixo do ponto de solidificação ou chegar acima do ponto de ebulição deve-se adicionar outro líquido à água como o *etileno-glicol* que também previne a corrosão do cobre ou alumínio. A Figura 2.3 apresenta a proposta de um PC refrigerado à água lançado pela Versarien Plc no Reino Unido. Esta oferta inicial, da empresa baseada em Cinderford, é chamada de VPC Type-001. Ele usa componentes padronizados, que você pode encontrar em muitos PCs, exceto por uma coisa importante – um sistema de refrigeração a água.



Figura 2.3 - PC refrigerado a água lançado pela *Versarien Plc* no Reino Unido. Fonte: Zalman (2014).

# 2.1.4 Dissipadores de calor de Cobre/Diamante CVD

Considerando o alto coeficiente de condutividade térmica do diamante, sua utilização na forma de filmes finos torna-se extremamente viável para aplicação como dissipadores de calor (ALI et al., 2000).

O diamante CVD tem uma condutividade térmica maior que o alumínio e o cobre em uma larga faixa de temperatura e tem a vantagem de ser isolante elétrico. Esta propriedade junto com a baixa expansão térmica, faz o diamante

o melhor material para aplicações em dissipadores de calor, principalmente em dispositivos eletrônicos.

Através do processo de deposição química na fase vapor (*Chemical Vapor Deposition* – CVD) é possível formar sobre a superfície de um substrato filmes de diamante. O filme de diamante formado conserva suas propriedades indiferente do substrato (ANGUS, 1988).

O cobre pode ser empregado como substrato para deposição do filme de diamante CVD para o desenvolvimento de dissipadores de calor.

No entanto, a alta tensão térmica provoca uma baixa aderência entre diamante e o cobre. Diversos trabalhos mostram a dificuldade da deposição de diamante em cobre, a baixa aderência tem sido o maior obstáculo para aplicações práticas de revestimentos de metais com diamante, devido a diferentes expansões térmicas (ALI, *et al.*, 1999; ALI, *et al.*, 2000; FAN *et al.*, 1999; FAN, *et al.*, 1999; QIU *et al.*, 2011). Em seu trabalho ALI *et al.* (1999), empregou o cromo como interface de estrutura planar para produzir filmes de diamantes em substratos de cobre com boa adesão. No entanto, uma interface com condutividade menor que a do cobre limita a condutividade térmica do filme de diamante CVD em cobre e a adesão do filme de diamante melhorou uma vez que os grãos de diamante estava ancorados à interface. Novamente, uma interface com condutividade menor que a do cobre limita a condutividade térmica de térmica de diamante estava ancorados à interface. Novamente, uma interface com condutividade menor que a do cobre limita a condutividade térmica de diamante.

Este trabalho mostra a viabilidade da aplicação do filme de diamante CVD sobre o cobre para utilização como dissipadores térmicos com intuito de otimizar a dissipação de energia térmica para diversas aplicações.

# 2.2 Filme de Diamante

O diamante tem as propriedades mais peculiares entre os materiais conhecidos, como alta dureza (sendo o material mais duro que se conhece - 10.000 kg mm<sup>-2</sup>), coeficiente de atrito muito baixo (0,05), baixo coeficiente de

dilatação térmica e excelente acabamento superficial. Destacam-se ainda suas características: transparência à radiação na região espectral desde o ultravioleta até o infravermelho, alto índice de refração (2,47), características eletrônicas, e alta condutividade térmica (20W cm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) e um alto Band-Gap de 5,5 eV. Por fim, sendo um material orgânico, também possui as propriedades de bio e hemocompatibilidade, apresentando-se, portanto, como um material com grandes possibilidades de aplicações em diversas áreas do conhecimento (TALLAIRE *et al.*, 2006; LEE *et al.*,1999; BALMER *et al.*, 2009; MAY, 2000).

O uso do diamante natural em larga escala, para muitas aplicações tecnológicas, ainda é inviável, devido ao seu alto custo e às limitações tecnológicas, que vem sendo superadas com o desenvolvimento de métodos de sínteses artificiais e o aperfeiçoamento de métodos de produção de diamante sintético, tornando viável sua utilização em aplicações industriais.

Através de processo de deposição química na fase vapor é possível formar, sobre a superfície de um substrato, filmes finos de diamante, sendo uma técnica economicamente viável para a produção de filmes de diamantes. Assim sendo, o crescimento de estruturas heteroepitaxiais sobre substratos de Si, SiC, Ni, TiN, TiC, dentre outros, tem sido possível, conseguindo-se filmes de diamante com alta qualidade (POLINI *et al.*, 2006). Porém, o mais fascinante na técnica CVD é a possibilidade de depositar diamantes, em diversas formas, sobre diversos substratos, como o cobre, tanto em forma de filmes finos como em filmes auto-sustentados, com espessura superior a 1 mm e em áreas superiores a 100 cm<sup>2</sup> (FAN et al., 1997; FAN et al., 1998; ALI, *et al.*, 1999; ALI, *et al.*, 2000; FAN, *et al.*, 1999). Estes fatos tornam a obtenção do filme de diamante CVD, para aplicações tecnológicas, uma área de grande interesse científico e industrial, englobando diversas áreas do conhecimento.

Ao mesmo tempo em que os filmes de diamantes homoepitaxiais podem facilitar o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, o alto custo e a limitada disponibilidade de produção natural ou artificial de substratos monocristalinos dificultam a comercialização dessas estruturas. O processo mais comum e economicamente viável de crescimento de filmes de diamante, o CVD, em substratos não diamante, produz estruturas policristalinas. As propriedades

ópticas e elétricas, desses filmes policristalinos, podem ter significativa diferença em relação aos diamantes monocristalinos (JANY C. et al., 2000). Para estas deposições são utilizados reatores, sendo os mais comuns os de filamento quente e de plasma de micro-ondas.

Filmes finos e autossustentados vêm sendo depositados sobre diversos materiais, para inúmeras aplicações, como revestimento de ferramentas, brocas dentárias, revestimento de janelas ópticas ou ainda como eletrodos para eletroquímica ou em implantes dentários (KOMURA et al., 2005). De forma geral, filmes finos de diamante utilizados em aplicações tribológicas têm um grande potencial tecnológico (KOMURA et al., 2005).

A deposição de diamante em substratos de ligas ferrosas é desejável, devido à disponibilidade, baixo custo e por ser um dos materiais mais utilizados na indústria. Muitos trabalhos têm como objetivo melhorar a fraca adesão e aumentar a baixa taxa de crescimento típica da deposição de diamante CVD sobre ligas de aço, sendo limitada a deposição direta de filmes de diamante CVD sobre aços (SILVA *et al.*, 2004).

Pesquisadores têm estudado a aderência resultante entre os filmes de diamante CVD e os substratos de WC-CO, a vídea, que é a principal tendência no estudo de ferramentas com filmes de diamante (HAUBNER; LUX, 2006).

A introdução de filmes finos e tecnologias de produção de diamantes policristalinos, para recobrimento, levaram a importantes melhorias em vários campos de aplicação industrial.

Sabe-se que o diamante pode ser depositado em uma grande variedade de materiais, como os metais (Si, W, Ti, Mo, Co, Cu, dentre outros), e cerâmicos (SiC, WC, TaC) (SPITSYN *et al.*, 1981).

Existiu um grande interesse da comunidade científica em torno deste tema, com um número elevado de publicações, cuja abrangência vai desde a preocupação com esclarecimentos básicos, relacionados com os princípios dos mecanismos de crescimento dos filmes finos de diamante CVD, até as mais variadas aplicações que este material pode proporcionar. A busca por estas aplicações é também representada pelo grande número de patentes que surgiram a respeito, demonstrando sua grande importância para o mercado e, consequentemente, para os interesses da sociedade.

Nas pesquisas em crescimento de diamante CVD, o maior desafio é compreender o processo e desenvolver métodos de deposição sobre os mais diversos materiais, em particular, alguns metais de amplo uso tecnológico.

Neste trabalho o desafio é compreender e dominar o processo de deposição de filmes de diamante CVD sobre substrato de cobre, com o objetivo de desenvolver um compósito que permita troca de calor eficiente em condições de temperatura encontradas em circuitos eletrônicos.

## 2.2.1 Histórico da Síntese do Diamante

Evidências geológicas indicavam que o diamante natural seria formado em condições de alta pressão e alta temperatura, e assim, tentativas de síntese do diamante foram iniciadas ainda no século XIX. Uma das primeiras tentativas foi executada por Hannay (1880), que aqueceu misturas orgânicas ricas em carbono e nitrogênio, no interior de tubos de aço selados. A maior parte desses tubos explodiu pela expansão dos materiais contidos em seu interior, apesar de que alguns resistiram. Outra tentativa de obtenção de diamante sob pressão foi efetuada por Moissan (1897), que resfriou, em água, ferro líquido saturado com carbono, com o proposito de cristalizar diamante no interior dos glóbulos de ferro resfriados, devido à compressão do carbono pelas superfícies dos glóbulos durante o resfriamento. Em 1920 foram estabelecidos por Mithing, os fundamentos teóricos para a síntese de diamante a altas pressões com base dos dados termodinâmicos. Após trinta e cinco anos, a partir dessas observações, os pesquisadores da General Electric anunciaram em 1955 a primeira síntese de diamante por HPHT (*High Pressure – High Temperature*).

No entanto, alguns inconvenientes encontrados na tecnologia de HPHT (altas pressões e altas temperaturas), fez com que a comunidade científica voltasse para uma nova tecnologia desenvolvida quase que em paralelo com a de

HPHT, por William G. Eversole em 1953, a qual utilizava a deposição a partir da fase vapor, em baixa pressão (10 mtorr a 1 atm) e temperaturas menores (ANGUS e HYANSAN, 1988; ANGUS, 1991).

Porém, colocando em uma linha do tempo, os primeiros esforços para a obtenção do filme de diamante em baixas pressões, metaestável, datam do final da década de 40 e início da década de 50 e, mais posteriormente, no Instituto de Físico-Química de Moscou, a partir do início da década de 60. Nesta mesma linha têm-se os trabalhos de Angus na Case Western Reserve University, nos Estados Unidos (ANGUS, 1991; FEDOSUV, 1994; SPERA e DISMUHES, 1994). O resultado desses trabalhos mostrou que é possível crescer diamantes em condições metaestáveis, conforme se verifica a partir do diagrama de fase na Figura 2.4, mas com taxas de crescimento ainda muito baixas, da ordem de um Angstron por hora.

O sucesso da síntese de diamante é fruto do trabalho de vários grupos de pesquisas e é difícil atribuir à contribuição para apenas alguns indivíduos. Apesar, de apresentar a vantagem da síntese em baixa pressão e temperatura, as taxas de crescimento eram extremamente baixas, na faixa de 0,1nm/h e não havia seletividade, ou seja, além de diamante, cresciam grafite e outras formas de carbono, limitando o uso da técnica. Com isso na década de 60, os esforços concentraram-se em atacar seletivamente a grafite durante a deposição CVD, o que foi conseguido com êxito através da adição de hidrogênio no processo (BACHMANN *et al.,* 1991; MESSIER, 1987).

Verificou-se, embora timidamente, que na região do diagrama de fase onde há grafite é possível obter o diamante a partir do processo CVD em pressões subatmosféricas e temperaturas inferiores a 1000 °C. No final da década de 70 e início da década de 80, caracterizou-se o que Angus (1992) chamou de início da "era moderna" do crescimento de diamante em baixa pressão. O grupo russo de Deraygin foi o primeiro a relatar a taxa de crescimento da ordem de fração de um micrometro por hora, mas sem divulgar seus métodos de crescimento, sendo que a mais significativa contribuição veio, no entanto, de grupos japoneses. A partir de 1982, muitos trabalhos desses grupos divulgaram a síntese de diamante a taxas de alguns micrometros por hora, usando a técnica assistida por filamento quente, sempre com misturas de pequenas porcentagens de metano em hidrogênio (KAMO, 1990).



Figura 2.4 - Adaptação do diagrama pressão/temperatura de equilíbrio das fases do diamante e grafite. Fonte: Adaptada de Bertholdo, 2001.

As duas formas alotrópicas de carbono mais conhecidas são o grafite e o diamante, sendo que a estabilidade entre estas duas espécies pode ser explicada através do diagrama de fases do carbono, mostrado na Figura 2.4 onde podem ser diferenciadas algumas regiões importantes as quais estão representadas por letras maiúsculas e que estão listadas a seguir (BACHMANN *et al.*, 1991; MESSIER, 1987):

A - Síntese comercial do diamante a partir da grafite, na presença de catalisadores metálicos em alta pressão;

B - Relação P/T(Pressão/Temperatura) limite para a transformação sólidosólido da grafite em diamante;

C - Relação P/T limite para a ocorrência de uma transformação sólido-sólido de diamante em grafite;

D - Região onde um monocristal de grafite converte-se em diamante cúbico;

B, E, F - Ciclo de conversão da grafite (ou do diamante hexagonal) em diamante cúbico;

G, H, I - Percurso no qual um monocristal de grafite é comprimido na direção do eixo c, à temperatura ambiente, visando sua conversão a diamante cúbico, sendo este caminho reversível após a diminuição da pressão.

As linhas contínuas presentes no diagrama representam as regiões de equilíbrio termodinamicamente estáveis limitando as regiões de estabilidade da grafite e do diamante. Neste diagrama nota-se que, em condições normais de temperatura (T) e pressão (P), a grafite é a fase mais estável.

Novamente os métodos de produção de diamantes artificiais existentes, atualmente, os mais comuns são: o de alta pressão e alta temperatura e o de deposição química a partir da fase vapor, sendo este segundo método o adotado para realização deste trabalho. Destes métodos, o HPHT é o de tecnologia mais antiga, que vem sendo usada há mais de cinquenta anos para a produção industrial, alcançando cerca de 80 toneladas anuais de produção mundial de diamante. Esta produção vem suprindo a maior parte das necessidades de diamante no mercado de ferramentas de corte, de usinagem para a indústria mecânica e tribológica para o polimento de materiais.

A técnica de deposição CVD, embora tenha tido o seu início de desenvolvimento na mesma época do HPHT, é uma tecnologia que está em constante desenvolvimento, devido às baixas taxas de crescimento proporcionadas pela técnica CVD.

No Brasil, o primeiro diamante artificial foi produzido em 1987 no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA), do Instituto de Física da UFRGS. Quatro anos mais tarde o grupo DIMARE iniciava suas atividades de pesquisas, com o objetivo de desenvolver filmes de diamante CVD para os fins de desenvolvimento de partes dos satélites do INPE (AZEVEDO, 2004).

### 2.2.2 Mecanismos de Deposição Química a Partir da Fase Vapor

O diamante é uma substância composta de átomos de carbono ligados entre si por ligações C-C do tipo sp<sup>3</sup>. A mistura gasosa no interior do reator tem que

possuir fontes de carbono, por exemplo, hidrocarbonetos, e sabe-se que a presença do hidrogênio em excesso é importante no crescimento dos filmes de diamante CVD. A mistura gasosa precursora convencional apresenta  $CH_4 e H_2$  e, para que haja filmes de diamante de boa qualidade, a concentração de  $CH_4$  deve ser pequena (GOODWIN, 1993).

O mecanismo de crescimento mais utilizado é o que apresenta o radical metila (CH<sub>3</sub>) como precursor na formação dos filmes de diamante CVD. E alguns processos são fundamentais, tais como a química gasosa do hidrogênio molecular, do hidrogênio atômico, assim como dos principais hidrocarbonetos e o seu papel no crescimento. O hidrogênio atômico é considerado como o radical mais importante nos mecanismos de crescimento do diamante CVD, responsável na melhora da qualidade do filme de diamante assim como também na sua taxa de crescimento. No método de filamento quente, o hidrogênio atômico forma-se pela decomposição térmica do hidrogênio molecular bem próximo ao filamento. O carbono é introduzido no reator a partir dos hidrocarbonetos. O próprio reator pode ser projetado com a finalidade de proporcionar a adequada concentração dessas espécies nas regiões de maior interesse (ANGUS, 1991).

O processo de ativação é a principal diferença entre os vários métodos de crescimento disponíveis, podendo ser térmico, por plasma, por radiação ultravioleta por laser ou por combustão. A temperatura da fase gasosa varia de um método para outro, mas é tipicamente maior que 2000°C, sendo que nesta temperatura o gás ativado é extremamente reativo, contendo altas concentrações de radicais (ANGUS, 1991).

Muitos mecanismos de interação entre hidrocarbonetos e as superfícies do diamante foram inicialmente idealizados considerando-se, na maior parte dos casos, as espécies  $CH_3$  e  $C_2H_2$  como precursoras. Um dos primeiros mecanismos propostos foi apresentado em 1986 para crescimento na superfície (111). Este modelo se baseia na adsorção de uma monocamada de  $CH_3$  que posteriormente perde hidrogênio através de reações provenientes da fase gasosa (KAMO, 2000; ANGUS, 1991). Consiste na ativação de uma mistura gasosa contendo hidrocarboneto e hidrogênio, através da reação entre

os radicais gasosos onde o material é depositado sobre um substrato (ANGUS, 1991).

É interessante notar que tanto a formação do diamante natural como do diamante artificial pelo processo HPHT envolve pressões e temperaturas altíssimas, no entanto o diamante CVD pode ser crescido em pressões inferiores à atmosférica e temperaturas menores que 1000°C. Este processo pode ser explicado como uma combinação de fatores termodinâmicos e de cinética das reações químicas envolvidas (ANGUS, 1991; TALLAIRE *et al.*, 2006; LEE *et al.*,1999; BALMER *et al.*, 2009; MAY, 2000).

A grafite é mais estável que o diamante por uma diferença de energia livre de apenas 0,692 kcal/mol, na condição de pressão normal. Portanto, termodinamicamente seria mais provável o crescimento somente de grafite no reator. Entretanto, com a adição de hidrogênio atômico podem ser formadas superfícies de diamante com as ligações dessas superfícies terminadas em hidrogênio, as quais são, termodinamicamente, mais estáveis do que as ligações grafíticas. O hidrogênio atômico também reage com a grafite formando, novamente, radicais de metano que são eliminados pela bomba de vácuo. Estes fatores conjugados de forma adequada (estabilidade do diamante recoberto com hidrogênio e reatividade do hidrogênio com o carbono ligado na forma sp<sup>2</sup>) levam ao crescimento predominante da fase diamantífera no substrato (CORREA, 2004).

Os filmes de diamante podem ser produzidos por uma variedade de técnicas de crescimento por deposição química de fase vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*), tais como assistido por filamento quente (HFCVD), plasma de micro-ondas (MWCVD), que são as mais tradicionais, Figura 2.5. Nestas técnicas o ambiente comum de deposição é de baixa pressão e alta concentração de hidrogênio, utilizando como fonte de carbono gases hidrocarbonetos (CH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, etc) (ASHFOLD *et al*, 1994; LEE *et al*,1999; BALMER *et al*, 2009; MAY, 2000).

20



(a) F = fluxímetro; P = medidores de pressão



Figura 2.5 - Desenho do esquema do reator utilizado para deposição de filmes de diamante CVD (a) filamento quente e (b) Micro-ondas. Fonte: Barros *et al*, 2005.

No reator de filamento quente a ativação da mistura gasosa é feita a partir da energia liberada, em forma de calor, pelo filamento incandescente. Suas vantagens são os reduzidos investimentos de equipamento necessário e a facilidade de escalonamento para crescimento em grandes áreas. A energia adicionada aos gases no interior do reator para que haja o processo de formação de diamante é puramente térmica. Os filamentos são geralmente construídos com metais refratários (tungstênio, tântalo, molibdênio ou rênio), sendo posicionados, tipicamente, em distâncias inferiores a 1 cm da superfície do substrato. O aquecimento é obtido por efeito Joule, em temperaturas em torno de 2000°C, para dissociar as moléculas da mistura gasosa que apresenta entre 0,1% - 2,0% em volume de metano diluído em hidrogênio, com pressão entre 20 – 100 Torr. A dissociação catalítica do hidrogênio molecular envolve

adsorção do hidrogênio molecular na superfície do filamento, seguida pela evaporação de hidrogênio atômico de volta à fase gasosa (ASHFOLD *et al*, 1994; LEE *et al*,1999; BALMER *et al*, 2009).

No reator de micro-ondas é criado um plasma com a mistura gasosa a partir da energia proveniente de uma antena de micro-ondas cuja frequência típica é de 2,45 GHz. O plasma é confinado no interior do reator, onde as condições da mistura gasosa se assemelham às condições do reator de filamento quente, com concentrações em torno de 0,2% a 5,0% em volume de CH<sub>4</sub>, diluído em hidrogênio, com taxa de crescimento típica entre 0,1 a 5  $\mu$ m/h. O reator de micro-ondas apresenta-se como uma forma promissora para crescimento de filmes de diamantes uniformes e de alta qualidade, no entanto, sua construção é mais complexa e requer alto custo em relação ao reator de filamento quente (ASHFOLD *et al*, 1994; LEE *et al*,1999; BALMER *et al*, 2009).

O filamento modifica as concentrações da fase gasosa, como fonte térmica, conduzindo as reações para a condição de equilíbrio termodinâmico e como catalisador da dissociação de hidrogênio atômico. A concentração de radicais provenientes dos hidrocarbonetos aumenta também à medida que a temperatura do filamento aumenta. Nesse tipo de reator a taxa de crescimento do filme de diamante pode variar em torno de 0,1 a 10 µm/h (BUTLER e WOODIN, 1993; ASHFOLD *et al*, 1994; BALMER *et al*, 2009). Sua construção é relativamente simples, apresentando algumas desvantagens em sua operação, como a deformação e fragilidade do filamento devido à absorção de carbono em altas temperaturas. A taxa de crescimento é baixa, sendo a uniformidade da área de crescimento dependente da forma do filamento e de sua proximidade com o substrato.

Resumidamente, conforme ilustrado na Figura. 2.6, o processo de crescimento do diamante pelo método da deposição química a partir da fase vapor (CVD) envolve algumas características gerais independente do tipo do reator a ser utilizado (ANGUS, 1991). Os reagentes têm que, obviamente, conter pelo menos um tipo de molécula com carbono (metano, etano, etanol, etc) e outros reagentes para desbalancear a reação de deposição de compostos com ligações sp<sup>2</sup> na direção de favorecimento da formação das ligações sp<sup>3</sup>. O

reagente usado para desbalancear à reação é o hidrogênio molecular, que funciona principalmente como diluente principal da mistura gasosa, tendo também a participação ativa do hidrogênio atômico no processo de favorecimento da formação das ligações sp<sup>3</sup> junto à superfície (ANGUS, 1991; BUTLER e WOODIN, 1993).

Os reagentes, metano e hidrogênio, por exemplo, ao passarem através da região ativa, região esta com alta energia (temperatura) provida pelo filamento de tungstênio ou plasma, são ativados, ou seja, ocorre a dissociação das moléculas gasosas da mistura. Uma série de reações é então iniciada, em uma escala de tempo variando de 10<sup>-9</sup> segundos em cada colisão das partículas dos gases, durante sua permanência no reator em torno de 10<sup>-4</sup> a 10 segundos. As fases resultantes das reações são transportadas, através de um fluxo forçado, difusão e convecção através do reator, eventualmente atingindo o substrato ou sendo sugada para fora do reator.



Figura 2.6 - Representação esquemática das reações e do processo de crescimento de diamante CVD no reator de filamento quente. Fonte: Adaptada de DAVIS,1992.

Próximo ao substrato, esses gases poderão se difundir em uma região estagnada, chamada interface. Na superfície do substrato, vários processos poderão ocorrer, tais como adsorção, desorção, difusão e ainda reações químicas que poderão ser vantajosas ou não para o crescimento dos cristais de diamante e a relativa importância dos vários processos que ocorrem na superfície é uma complexa função da temperatura, da estrutura e da composição da superfície exposta (DAVIS, 1992).

As espécies gasosas são constantemente renovadas através de uma complexa associação de mecanismos de transporte presentes no interior do reator (Difusão, Vazão e Convecção), sendo que a influência de cada uma dessas variáveis pode ser alterada em função do tipo de reator e do tipo de excitação utilizada (DAVIS, 1992).

O HFCVD é a técnica escolhida para execução deste trabalho por ser simples, comparado a outras técnicas, e estar disponível no laboratório DIMARE que tem o domínio desta técnica escalonada em diversas aplicações.

#### 2.3 Filme de Diamante sobre o cobre

O cobre tem um parâmetro de rede próximo do diamante. A constante de rede cúbica de face centrada (fcc) do cobre e do diamante são de 0,361 nm e 0,357 nm respectivamente (FAN *et al.*, 1999; ALI *et al.*, 2000). A diferença entre eles é somente de 1,1%. Porém, a deposição de filmes de diamante CVD sobre substrato de cobre apresentam uma baixa adesão e alto estresse extrínseco, devido à ausência da formação do carbeto pela baixa afinidade química entre o Cobre e o Carbono, além da grande diferença entre o coeficiente de expansão térmica do cobre e do diamante a temperatura ambiente ( $\alpha_{Cu} = 17,6 \times 10^{-6}/K$  e  $\alpha_{Di} = 1,0 \times 10^{-6}/K$ ) (ZIN-BIN *et al.*, 2000; FAN *et al.*, 1999). Alguns estudos mostraram que o uso de uma camada de interface entre o diamante e o cobre melhora a adesão do filme de diamante.

Esta interface que permite a adesão entre o substrato e o filme de diamante, geralmente é classificado em dois tipos dependendo da estrutura: (1) interface de estrutura planar, neste caso o material de interface é depositado sobre o substrato e o filme de diamante é depositado sobre esta interface. Neste tipo de estrutura é necessário que o material desta camada de interface permita a formação de carbeto e possua alta difusividade no substrato de cobre, permitindo, assim, a formação de uma boa interface e adesão do filme de diamante (ZIN-BIN *et al.*, 2000; FAN *et al.*, 1999; ALI, *et al.*, 2000; QUI *et al.* 2011; QUI *et al.* 2012). Este tipo de interface é mostrado na Figura 2.7 que ilustra o processo de deposição da interface planar e deposição do filme de diamante.



Outra forma de interface que está sendo usada é a chamada de (2) interface de estrutura de incrustação, onde a camada de interface, além das características anteriores, apresenta grãos de diamante submersos e ancorados na interface o que melhora a adesão do filme de diamante. A Figura 2.8 ilustra a estrutura de incrustação no substrato de cobre para deposição de filme de diamante sobre a mesma.





Estudos mostram que o uso de uma camada de interface que permita a formação de carbeto e tenha uma boa difusão no cobre estão sendo usados para obter filmes de diamantes aderidos ao cobre. Materiais como Titânio,

tungstênio, Cromo, Níquel já foram usados como interface em vários trabalhos e melhoraram a adesão do diamante ao cobre (ZIN-BIN *et al.*, 2000; FAN *et al.*, 1999; ALI, *et al.*, 2000; QUI *et al.* 2011; QUI *et al.* 2012; QUI *et al.* 2014). Nestes casos a camada de interface é depositada através do processo de eletrodeposição e/ou DC sputerring. A Figura 2.9 abaixo mostra a relação de alguns materiais e as propriedades relevantes para ser usado como interface.





No uso de camada de interface usando uma estrutura de incrustação (compósito metal-diamante) o método mais usado é a eletrodeposição (ZUO, 2003). Porém, existem alguns trabalhos que citam o uso da técnica de Laser-Cladding para a formação deste compósito (IRAVANI, M., et al., 2012). No processo de Laser-Cladding, um pó de algum material é espalhando, de forma uniforme, sobre a superfície do substrato e em seguida um feixe de laser é usado para fundir o pó sobre o substrato.

A interface permite a adesão do filme de diamante ao Cobre porém durante o resfriamento da amostra da temperatura de deposição até a temperatura ambiente (25°C) devido a diferença do coeficiente de expansão térmica do

cobre e diamante; o filme de diamante pode apresentar um alto estresse térmico. Este estresse pode ser expresso por:

$$\alpha_{th} = \frac{E}{1 - \upsilon} \int_{T_s}^{T_d} (\alpha_f - \alpha_s) dt$$
(2.1)

Onde E = 1143 GPa e v=0,07 são o módulo de Young e taxa de Poisson do diamante respectivamente.  $T_d \in T_s$  são a temperatura de deposição e a temperatura da amostra durante o processo de resfriamento.  $\alpha_f e \alpha_s$  são os coeficiente expansão térmica do filme de diamante e do substrato de cobre. A Figura 2.10 mostra o gráfico do coeficiente de expansão térmica do cobre e do diamante com a variação da temperatura. Pelo gráfico observa-se que a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do cobre e diamante é grande durante todo o processo de resfriamento, isso gera um alto estresse térmico entre o filme de diamante e o cobre.



Figura 2.10 - Coeficiente de Expansão Térmica do diamante e do cobre em função da temperatura.

Para diminuir o estresse térmico do filme de diamante a solução encontrada neste trabalho foi o aumento da rugosidade da interface.

### 2.4 Eletrodeposição

A técnica de eletrodeposição, usada para o crescimento dos filmes finos, tem sua origem datada em 1805. Foi nessa época que o professor italiano Luigi V. Brugnatelli pela primeira vez eletrodepositou um metal na superfície de um substrato metálico (PASA, MUNFORD, 2006).

Com o passar dos anos essa técnica veio a se desenvolver e na atualidade é amplamente empregada em aplicações diversas, desde os simples revestimentos em objetos metálicos de uso comum, tais como talheres e ferramentas, até a fabricação de dispositivos avançados como as interconexões em circuitos integrados de alta escala de integração (PASA, MUNFORD, 2006).

Está técnica consiste na deposição de determinado material em substrato sólido, o eletrodo, imerso num banho contendo os íons do material a ser depositado, o eletrólito. As camadas crescem devido às reações eletroquímicas, ou seja, reações químicas motivadas pela passagem de corrente elétrica. Tais reações ocorrerão na interface do eletrodo com o eletrólito e sempre terão envolvida a transferência de cargas elétricas entre os dois meios (BARD, 1980; PASA, MUNFORD, 2006).

A movimentação das cargas pode ser no sentido de correntes catódicas, provocando a redução das espécies, ou correntes anódicas, envolvendo a oxidação das espécies. Para entender melhor este processo vamos considerar duas reações bastante simples descritos na Equação 2.2 e 2.3:

$$M^+ + e^- \to M^0 \tag{2.2}$$

$$M^{0} - e^{-} \rightarrow M^{+} \tag{2.3}$$

Onde  $M^{+}$  é o íon metálico e  $M^{0}$  é o átomo metálico neutro (BARD, 1980; PASA, MUNFORD, 2006).

Para o caso da Equação 2.2, íons positivos presentes no eletrólito receberão elétrons do eletrodo de trabalho, que estará sob potencial negativo, e sofrerão redução. A corrente elétrica circulante neste processo será do tipo catódica, ou, convencionalmente chamada de corrente negativa. Para o segundo caso, um

potencial positivo aplicado ao eletrodo de trabalho atrai os íons negativos e provoca sua oxidação. Neste caso, a corrente será anódica (BARD, 1980; PASA, MUNFORD, 2006).

A eletrodeposição pode ser desmembrada em uma sequência de etapas que explicam como se forma o depósito neste processo. Tomando como exemplo a mesma reação de redução da Equação 2.2 (BARD, 1980; PASA, MUNFORD, 2006). De início, o que se espera é a presença de espécies disponíveis na superfície do eletrodo, bem como, a posterior transferência de elétrons nessa superfície, que ocasiona uma reação de eletrodo.

A presença de espécies na superfície do eletrodo se deve a um transporte dos íons disponíveis no eletrólito para aquela região. Este transporte, também chamado de transporte de massa, pode ocorrer de três formas (SOUTHAMPTON, 1995, BENTO; MASCARO, 2002; BARD, 1980):

- → Difusão: é o movimento dos íons devido a um gradiente de concentração na solução. Este gradiente é estabelecido pelo consumo das espécies, próximo a superfície do eletrodo. Assim, na reação da Equação 2.2 os íons M<sup>+</sup> terão alta concentração no volume da solução e baixa nas proximidades do eletrodo.
- → Migração: é o movimento das espécies promovido por um gradiente de potencial elétrico. A corrente que provoca as reações eletroquímicas também circula pelo eletrólito, fechando o circuito.
- → Convecção: é o deslocamento das espécies acompanhando o movimento de massa na solução. O líquido da solução pode circular devido a flutuações na temperatura e a agitação através de forças mecânicas, entre outros.

Os elétrons que são esperados na interface com o eletrólito são provenientes do eletrodo sólido, geralmente um metal ou semicondutor, capazes de fornecer elétrons para a reação eletroquímica.

A eletrodeposição é um processo de crescimento de depósito em superfície que pode ser descrito por uma série de passos, os quais serão citados a seguir

em ordem de acontecimento (SOUTHAMPTON, 1995, BENTO; MASCARO, 2002):

- 1. Transporte dos íons da solução para a superfície do eletrodo
- 2. Transferência de elétrons na interface eletrodo-eletrólito
- 3. Formação de adátomos
- 4. Difusão dos adátomos na superfície do eletrodo
- 5. Aglomeração dos adátomos e formação de núcleos
- 6. Incorporação de adátomos no núcleo formado
- 7. Evolução das características morfológicas do depósito

O processo se inicia quando íons solvatados (ou seja, íons que se dissolve em uma substância, sem formar uma nova substância) na solução chegam até a superfície e recebem elétrons desta. Neste ponto temos a formação dos adátomos, ou seja, de elementos com características de átomo que se encontram adsorvidos na superfície, mas que ainda não foram incorporados ao material do eletrodo sólido. A difusão dos adátomos pela superfície vai culminar num aglomerado, ou, núcleos de crescimento que servirão de sítios para a ancoragem dos próximos adátomos e a conseqüente formação da camada sólida (eletrodepósito). O fenômeno descrito acima pode ser visualizado no esquema representado pela Figura 2.11 (BARD, 1980).



Figura 2.11 – Esquema ilustrando o mecanismo de formação de depósitos por eletrodeposição em superfícies sólidas. Fonte: Adaptada de Bard, 1980.

A obtenção de depósitos com as características desejadas é possível através do controle de alguns parâmetros durante a eletrodeposição. Os principais parâmetros a serem controlados são: a concentração das espécies a serem reduzidas/oxidadas; o pH e a temperatura da solução e o potencial ou a corrente de deposição. Muitos pesquisadores acrescentam aditivos orgânicos na solução para o controle das propriedades morfológicas e mecânicas dos depósitos. Estes parâmetros agem direta ou indiretamente no processo de eletrodeposição, tendo influência nas propriedades morfológicas e estruturais dos depósitos (BARD, 1980; BUTLER *et al.*, 1993).

Segundo Gamboa *et al.* (1998) a eletrodeposição pode ocorrer de duas formas distintas: no modo potenciostático (potencial constante) ou galvanostático (corrente constante). O modo potenciostático é mais preciso pois é possível se aplicar o potencial exato de redução no eletrodo de trabalho obtendo-se filmes de boa qualidade. Porém nesse caso é necessário um potenciostato e uma montagem experimental com três eletrodos. Já no modo gavanostático pode-se estabelecer uma corrente entre eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo usando-se apenas uma simples fonte de corrente (GAMBOA, 1998).

O arranjo experimental típico para a realização da eletrodeposição é constituído pela célula eletrolítica e seus componentes (eletrodo, fonte de energia elétrica, eletrólito), ilustrados na Figura 2.12.

32



Figura 2.12 - a) Esquema básico de uma célula eletrolítica galvanostática e b) uma célula eletrolítica de três eletrodos utilizada em experimentos potenciotáticos. Fonte: Adapatada de SOUZA, 2010.

Nesse trabalho a eletrodeposição foi realizada no modo galvanostático por se tratar de um método mais simples.

# 2.5 Processo de Refusão à Laser – Laser Glazing

Os laser tem múltiplas aplicações no processamento dos materiais em diversas operações de manufatura, incluindo soldagem, usinagem e tratamento de superfícies.

O processamento de materiais utilizando um feixe de laser é uma área de importância industrial crescente, cuja aplicação bem sucedida depende da escolha apropriada do sistema laser, assim como de uma adequada compreensão da física do processo (ZHANG e YAO, 2004)

Uma das mais importantes características do laser no processamento de materiais é sua capacidade de transmitir uma quantidade elevada de energia para uma pequena área focalizada sobre a amostra, produzindo um rápido aquecimento da região. A radiação laser que atinge a superfície da amostra é em parte absorvida e em parte refletida. A camada que é absorvida transformase em calor numa camada fina próxima da superfície (OLIVEIRA,2006).

A boa qualidade no processamento de uma superfície que recebe uma radiação por feixe de laser depende de uma combinação entre as propriedades do material e parâmetros do feixe de laser.

Basicamente, as propriedades do material de maior influência no processamento a laser da superfície são (STEEN, 1991):

- Capacidade de absorção do material: a reação do material a absorção da energia do laser depende do fluxo de calor no material, sendo este dependente das propriedades do material, como a condutividade térmica (K), calor específico (c), densidade (ρ) e difusividade térmica (k);
- Refletividade da superfície: é a quantidade de energia perdida pelo material, que depende da composição, acabamento e estado de oxidação da superfície. O comprimento de onda e o ângulo de incidência do feixe de laser também influenciam na refletividade do material;
- Propriedades termodinâmicas do material: como resultado da absorção da energia do laser, o material pode sofrer alterações em seu estado físico com o aumento da temperatura, causando mudanças de fase, como fusão (calor latente de fusão do material L<sub>f</sub>) e vaporização (calor latente de vaporização do material L<sub>v</sub>).

Para um laser contínuo, os principais parâmetros de influência no processamento do material são (STEEN, 1991):

 Potência do laser (P): é relativamente baixa comparada com outras fontes de energia. Um laser com mais de 1KW é considerado de alta potência;

- Energia (E): é a razão entre a potência média do laser (W) e a taxa de repetição dos pulsos de laser (Hz). Pode variar de 10<sup>-9</sup>J até mais de 1J. A energia (entregue em um dado ponto) é determinada pelo tempo de permanência do feixe em um dado local da superfície tratada. E=P. D/v, onde P é a Potência do laser, D é o diâmetro do feixe e v é a velocidade relativa entre o feixe de laser e a peça tratada.
- Diâmetro do feixe de laser: pode ser focalizado em diâmetros da ordem de 5µm;
- Intensidade, densidade de potência ou irradiância do laser (I<sub>0</sub>): é dada por E/( τ.π.r<sup>2</sup>), onde E é a energia do pulso, τ é o tempo do pulso e r é o raio do feixe de laser. Geralmente a intensidade do laser é dada em W/cm<sup>2</sup>(I=P/A, Intensidade=Potência/Área).

Quanto maior a intensidade do laser maior será a temperatura despendida sobre o material, podendo ser suficiente para induzir mudanças de fase. (DUMITRU *et al.*2005).

A Tabela 2.1 mostra alguns valores de intensidade do laser que podem provocar alteração físicas no material (OLIVEIRA,2006).

Mudança de fase/estado	Intensidade do Laser
Fusão	~10 <sup>5</sup> W/cm <sup>2</sup>
Vaporização	> 10 <sup>6</sup> W/cm <sup>2</sup>
Formação de plasma	$\geq 10^8  \mathrm{W/cm^2}$

Tabela 2.1 – Mudança de fase conforme a intensidade do laser

Fonte: Adaptadao de STEEN, 1991.

O controle da intensidade do laser pode provocar desde mudanças superfíciais no material (endurecimento superficial, revenimento), remoção precisa de material (microusimagem, gravação) ou até mesmo a remoção substancial de material (corte, furação) (DUMITRU *et al.*, 2005).

Resumidamente, conforme apresentado, a técnica utilizada no tratamento de superfícies com laser envolve um feixe de laser focalizado que transfere parte de sua energia para a peça. A energia absorvida pela peça conduz ao aumento

local de temperatura, seguido possívelmente por mudanças de fase (fusão, vaporização) da superfície, que consequentemente, provoca o deslocamento ou remoção de material (ablação) (ALLMEN, 1987). Uma grande vantagem da utilização do laser na texturização de superfícies é que sua aplicação pode ser localizada, atingindo exatamente a área selecionada do elemento a ser tratado, com uma distribuição uniforme da textura.

Dependendo do método utilizado há a possibilidade de criar vales e picos contínuos de material deslocado sobre a superfície da peça, pelo aproveitamento da elevada energia aplicada a uma rotina pré-estabelecida do feixe de laser. Geralmente, esses vales e picos são interconectados e são uniformemente distribuidos sobre a superfície, isto é, o feixe de laser cria uma padronização da textura superficial.

A padronização da textura superficial é importante para o desempenho do elemento tratado, principalmente, em ferramentas de corte revestidas. No caso de ferramentas de corte, a padronização da textura, provavelmente, uniformiza o travamento mecânico do revestimento sobre o substrato, consequentemente, diminui-se a possibilidade da falha do revestimento por falta de adesividade (MARTELLUCI, 1993; MAILLET, 1987; SINGH, 1992; STEEN, 1991).

O processo de laser é um tratamento de alta tecnologia utilizado para produzir propriedades específicas e localizadas na superfície dos materiais. Estas propriedades dependem essencialmente da microestrutura formada durante o processo e, como o tratamento geralmente induz a uma fusão local, a microestrutura é formada durante a re-solidificação da poça de líquido. Portanto, para aperfeiçoar-se as condições do processo e para desenvolver ligas apropriadas para tratamento a laser é necessário compreender os mecanismos de formação de microestruturas durante a re-solidificação é um processo extremamente rápido, e que ocorre a taxas de resfriamento elevada de acordo com a Tabela 2.2, a qual apresenta a taxa de resfriamento para alguns processos de solidificação (ELMER *et al.,* 1989; MARTELLUCI, 1993; MAILLET, 1987; SINGH, 1992; STEEN, 1991).

36

Processos	Taxas de resfriamento (K/s)
Solidificação direcional	10 <sup>-1</sup> a 10 <sup>1</sup>
Fundição	10 <sup>0</sup> a 10 <sup>2</sup>
Soldagem a arco	10 <sup>1</sup> a 10 <sup>3</sup>
EB Welding (Electron Beam welding=soldagem eletrônica)	10 <sup>2</sup> a 10 <sup>4</sup>
LB Welding (Laser beam welding=soldagem por feixe de laser)	10 <sup>2</sup> a 10 <sup>6</sup>
Processos de solidificação rápida	10 <sup>3</sup> a 10 <sup>7</sup>
Modificação da superfície por LB ou EB	10 <sup>5</sup> a 10 <sup>7</sup>
Laser pulsado	10 <sup>7</sup> a 10 <sup>8</sup>

Tabela 2.2 – Taxas de Resfriamento estimadas dentro dos limites de vários processos de solidificação.

Fonte: Elmer *et al.* (1989).

Os principais tratamentos superficiais a laser envolvendo a passagem pelo estado líquido são apresentados na Figura 2.13, sendo (MARTELLUCI, 1993; MAILLET, 1987; SINGH, 1992; STEEN, 1991):

- a) Refusão simples que produz uma camada superficial rapidamente solidificada (glazing)
- b) Fusão de uma camada superficial previamente depositada resultando em uma liga (alloying)
- c) "Cladding" (revestimento), onde há o deposito por injeção e fusão de material em pó por um feixe de laser em um material base.



Figura 2.13 – Representação esquemática dos vários tipos de tratamentos superficiais a laser: a) refusão (glazing), b) alloying e c) cladding. Fonte: Adaptada de Singh, 1992.

No processo de refusão a laser (1 (a), uma pequena fração da superfície do material é fundida e rapidamente re-solidificada, e forma-se uma nova microestrutura. Esta técnica é muitas vezes usada para soldar a superfície de camadas metálicas depositadas por plasma, que irão servir de barreira térmica sobre um substrato de níquel, com o objetivo de melhorar propriedades de corrosão à altas temperatura. O laser pulsado tem sido extensivamente usado na indústria eletrônica para o glazing de semicondutores. A refusão a laser tem também recebido considerável atenção como um método para melhorar as propriedades de superfície do substrato tal como desgaste, corrosão, resistência à fadiga. O glazing pode ser realizado tanto com o laser pulsado quanto com o laser continuo (MAILLET, 1987; SINGH, 1992; STEEN, 1991).

Um laser pulsado representa um modo pelo qual pode-se realizar um aquecimento (fusão) e resfriamento (solidificação) muito rápido da superfície. Alcança-se altos valores de taxa de resfriamento, sendo possível obter altas taxas de resfriamento, quando vários parâmetros do processo à laser são controlados. O controle de energia do laser e do resfriamento rápido têm sido

utilizados para produzir perfeitas camadas de superfície recristalizadas (MAILLET, 1987; SINGH, 1992; STEEN, 1991)..

No processo de refusão a laser, a energia do laser é absorvida pela superfície do sólido fundindo a superfície e, a frente de fusão propaga-se dentro do volume a uma profundidade determinada pela energia depositada e pelos parâmetros dos materiais. A velocidade de fusão é controlada pela taxa de deposição de energia, profundidade absorvida no sólido, fase líquida e propriedades térmicas do sólido. Após a superfície ter sido fundida, a camada fundida re-solidifica em consequência de um fluxo de calor dentro do substrato. A re-solidificação ocorre junto à interface sólido líquido, e a interface se move para a superfície da amostra com uma velocidade de re-solidificação V<sub>S</sub>. Devido ao alto gradiente de temperatura, a velocidade de re-solidificação pode ser muito grande. Gradientes de temperatura ( $\delta T/\delta x$ ), considerando  $\delta x$  a variação da espessura, superiores a 10<sup>9</sup> K/cm, correspondendo a taxas de resfriamento acima de 10<sup>11</sup> K/s, podem ser prontamente atingidos. Pelo decréscimo  $\delta T/\delta x$ , V<sub>S</sub> pode ser aumentada acima de 20m/s. A microestrutura dos materiais endurecidos à laser (laser-glazed), poderá ser uma estrutura amorfa, microcristalina ou estrutura de crescimento epitaxial dependendo da química do material, assim como da fusão e da taxa de solidificação (MAILLET, 1987; SINGH, 1992; STEEN, 1991).

Com o objetivo de fundir rapidamente o cobre na superfície da amostra com interface de estrutura de incrustação utilizando o compósito de Cu/Diamante, este trabalho utilizou este processo.

#### 2.6 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas: condutividade térmica, a difusividade térmica e calor específico são três propriedades físicas importantes de um material. Estas relatam o comportamento do material à gradientes de temperatura e propagação do calor.

No que se refere à difusividade térmica, esta propriedade é a capacidade do material de conduzir a energia térmica em relação à sua capacidade de armazená-la e a condutividade térmica fornece uma indicação da taxa segundo a qual a energia é transferida pelo processo de difusão (INCROPERA, 2008). O fluxo de calor em sólidos eletricamente condutores é devido quase que exclusivamente aos elétrons. Porém, em materiais onde a movimentação dos elétrons é praticamente nula, como os cerâmicos, a propagação ocorre somente através da vibração da rede cristalina (fônons).

A metrologia térmica dos materiais tem dois grandes interesses fundamentais: o primeiro permitir uma melhor compreensão física dos materiais, e o segundo contribuir na elaboração de projetos de engenharia que envolva adição e remoção de energia térmica (PADILHA, 2000).

Neste contexto, esta seção tem como objetivo situar o problema a ser estudado: determinar a condutividade térmica de um material sólido com filmes de diferentes matérias sobre o cobre. Além de apresentar alguns conceitos, técnicas e métodos de determinação da condutividade térmica, e, por conseguinte a difusividade térmica, através da equação de condução de calor. Recentemente, os métodos transitórios de troca de calor têm sido os métodos mais utilizados na determinação das propriedades térmicas de materiais.

Neste trabalho foi usado um método conhecido como método flash ou método do fluxo de energia que consiste na análise da difusão de calor. Algumas das vantagens deste método são: curto tempo para a realização da medição, em torno de 6 segundos; amostras de pequena massa (aproximadamente 5g); processo de aquecimento sem contato; sistema de medição de temperatura sem contato da fonte térmica com a amostra;

A condução térmica é o fenômeno pelo qual o calor é transportado das regiões de alta temperatura para as regiões de baixa temperatura de um material. A propriedade que caracteriza a capacidade de um material para transferir calor é a condutividade térmica (INCROPERA, 2008). Ela depende da estrutura física da matéria, atômica e molecular, que está relacionada à fase da matéria (ÇENGEL, 2003). Em geral, a condutividade térmica de um sólido é maior do

que a de um liquido, que, por sua vez, é maior do que a de um gás (INCOPERA, 2008).

A Figura 2.14 mostra as faixas de condutividade térmica de vários materiais em temperatura ambiente. Observa-se que o diamante e o cobre estão na faixa de alta condutividade.



Figura 2.14 - Faixa de condutividade térmica de diversos materiais em temperatura ambiente. Fonte: Adaptada de Çengel (2003).

Para definição e calculo da condutividade térmica deve-se considerar uma barra metálica na qual a temperatura varia lentamente em toda sua extensão. Segundo Incropera (2008), o melhor método para determinação da condutividade é a lei de Fourier.

Nos sólidos a transferência de calor é devida às ondas vibracionais na rede, induzidas pelos movimentos periódicos dos átomos (ou moléculas) e à energia transportada por meio da migração de elétrons livres. Nas cerâmicas, os fônons são os principais responsáveis pela condução de calor. Por serem facilmente espalhados pelos defeitos cristalinos, materiais cerâmicos são maus condutores de calor em relação aos metais (PADILHA, 2000; ÇENGEL, 2003).

Deve-se lembrar que a condutividade térmica dos materiais varia com a temperatura. Esta variação em determinadas faixas de temperatura é desprezível para alguns materiais, mas significativa para outros, conforme mostrado na Figura 2.15 As condutividades térmicas de certos sólidos exibem um considerável aumento em temperaturas próximas ao zero absoluto, quando estes sólidos tornam-se supercondutores (ÇENGEL, 2003).



#### 2.6.1 Técnica de caracterização térmica

Métodos de medição de condutividade térmica são geralmente classificados como permanentes ou transitórios. Os métodos em regime permanente, em geral, baseiam-se na medição da taxa de transferência de calor por unidade de área (fluxo de calor) e da diferença de temperatura entre as superfícies opostas da amostra, possibilitando a aplicação da lei de Fourier. No caso dos métodos em regime transitório, a medição de temperatura é realizada em função do tempo em uma única posição. Segundo Schneider (1998), a principal diferença entre os métodos é a exatidão e o tempo requerido para a medição. Métodos em regime permanente são geralmente mais exatos, mas normalmente requerem um longo tempo. Já os métodos transitórios requerem aparatos experimentais menos elaborados e a medição é mais rápida, porém os resultados não são tão confiáveis.

A análise térmica tem sido empregada historicamente nas áreas de pesquisa. Entretanto, recentemente tem sido utilizado também em aplicações práticas, tais como controle de qualidade de produção, controle de processo e inspeção de materiais de todas as áreas.

A análise térmica engloba um conjunto de técnicas de investigação e controle de qualidade que possibilita a caracterização térmica dos materiais e a simulação em laboratórios de processos térmicos. Com o uso de equipamentos de análise térmica submetem-se as amostras a determinadas condições de temperatura, de atmosfera e mecânicas. Estas técnicas aplicam-se principalmente em amostras poliméricas, orgânicas, cerâmicas, de vidro, metálicas e inorgânicas.

Atualmente existem diversas técnicas termo analíticas por exemplo a Termogravimetria (TG), a Analise Térmica Diferencial (DTA), a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a Analise Dilatometrica (DIL), a Propriedades Termofísicas (TPP) ou LFA – *Laser/Light Flash Analysis* - LFA, dentre outras.

43

A técnica utilizada neste trabalho foi a Propriedades termo físicas (TPP) ou Laser/Light Flash Analysis (LFA) que é uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização da difusividade térmica e da condutividade térmica para uma enorme gama de materiais (ARAI *et al.*, 1987).

A subseção seguinte explica de forma detalhada a técnica e as considerações teóricas que dever ser realizadas para garantir maior confiabilidade nas medidas.

# 2.6.2 Método do Flash de Laser(LFA)

O método do flash para a medição de propriedades termofísicas (difusividade térmica, calor específico e condutividade térmica) foi descrito pela primeira vez por Parker *et al.* (1961). De acordo com Min *et al.* (2007), o método do flash tem se desenvolvido como uma das técnicas mais amplamente usadas para a medição de difusividade térmica e condutividade térmica de vários tipos de sólidos, pós e líquidos ao longo das últimas décadas.

No método do flash de laser, a amostra é irradiada em uma face por um pulso de laser de duração muito rápida e alta intensidade. A absorção da energia do laser na face frontal da amostra causa geração de calor na superfície, que é subsequentemente transmitida através da amostra para a face traseira, onde o aumento de temperatura é detectado por um sensor infravermelho. A interpretação da medição é baseada na solução unidimensional da equação da difusão sujeita a uma condição inicial de um pulso de calor instantâneo em um local (WEBSTER, 1999). A Figura 2.16 apresenta o diagrama de um equipamento do tipo "laser-flash".

44



Fonte: Adaptada de Webster, (1999).

O método possui a vantagem de não requerer contato físico entre a amostra e o aquecedor ou o sensor. Por esta razão, é uma técnica particularmente adequada para uso em altas temperaturas ou em ambientes agressivos. Contudo, existem várias precauções que devem ser tomadas para garantir resultados exatos. Primeiro, a teoria deve ser alterada de modo a considerar transferência de calor não unidirecional. Em segundo lugar, cuidado deve ser tomado para garantir que, para amostras transparentes, nenhuma radiação incidente na face frontal penetre até a face traseira. O devido cuidado também deve ser tomado para ajustar a potência do laser para o sistema em análise, de tal forma que não haja fusão nem ablação na face frontal que possa distorcer os resultados. Finalmente, quando a análise é em fluidos, o devido cuidado deve ser tomado para eliminar o transporte de calor por convecção. Todas essas precauções são raramente adotadas em trabalho de rotina, de forma que alguns resultados obtidos com o método são de validade duvidosa. Porém, o método tem tido aplicação bastante difundida para uma vasta faixa de materiais, incluindo compósitos, polímeros, vidros, metais, materiais refratários, sólidos isolantes e revestimentos. De acordo com Czichos et al. (2011), a faixa de temperatura deste método é de 100°C a 3000°C e a incerteza de medição varia de 3 a 5%.

Para determina a equação de difusividade térmica inicialmente considere a amostra como disco, onde a análise de temperatura em suas faces é feita em função do espaço e do tempo, T(x,t), que após receber o pulso do laser está sob uma diferença de temperatura entre suas faces como mostrado na Figura 2.17.



Figura 2.17 - Condições de contorno para o desenvolvimento do método flash do pulso de energia.

Como há uma diferença de temperatura entre as faces e o sistema é unidimensional, pode-se utilizar a série de Fourier para resolução do problema:

$$T(x,t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[ a_n \cos \frac{n \pi x}{L} + b_n \sin \frac{n \pi x}{L} \right]$$
(2.4)

E a partir da equação (2.4) e supondo T(x,t) arbitrário obter-se a equação (2.5) onde o termo da difusividade térmica é apontado,
$$T(x,t) = \frac{1}{L} \int_{0}^{L} T(x,0) dx + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^{2} \pi^{2} \alpha t}{L^{2}}\right) \cos \frac{n \pi x}{L} \int_{0}^{L} T(x,0) \cos \frac{n \pi x}{L} dx,$$
(2.5)

Onde  $\alpha$  é a difusividade térmica do material.

A partir disso e considerando que um pulso de energia Q é instantaneamente e uniformemente absorvido (largura do pulso nula) em uma camada fina (g) do corpo de prova em x=0, e que as propriedades termofísicas são constantes com o pequeno aumento de temperatura. Além disto, também, assume-se que a condução de calor no corpo de prova é unidimensional, e que as perdas de calor podem ser desprezadas. Assim a Equação 2.6 descreve a temperatura da amostra em função do tempo (t) e da espessura (L) da amostra:

$$T(L,t) = \frac{Q}{DcL} \left[ 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cos \frac{n\pi x}{L} \exp\left(-\alpha \frac{n^2 \pi^2}{L^2} t\right) \right]$$
(2.6)

Definindo dois parâmetros adimensionais V e ω como:

$$V(L,t) = \frac{T(L,t) - T_0}{T_M - T_0} = \frac{\Delta T(L,t)}{\Delta T_M}$$
(2.7)

$$\omega = \frac{\pi^2 \alpha t}{L^2} \tag{2.8}$$

Onde  $V=\Delta T(L,t)/\Delta T_m$  é o acréscimo adimensional de temperatura na face posterior da amostra,  $\omega$  um parâmetro adimensional e  $T_m$  representa o máximo da temperatura na superfície. Tem-se que a Equação 2.7 pode ser escrita como:

$$V(L,t) = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \omega).$$
(2.9)

Baseado na equação 2.9 acima, Parker *et al.* (1961) plotou o gráfico mostrado na Figura 2.18:



Figura 2.18 – Medida de difusividade térmica. Fonte: Parker *et al.*,(1961).

Parker *et al.* (1961) sugeriram duas maneiras distintas para determinação da difusividade térmica. Tomando-se a equação 2.9, quando *V* é igual a 0,5 e  $\omega$  é igual a 1,38; obtém-se a Equação 2.10:

$$\alpha = 1.38 \frac{L^2}{\pi^2 t_{1/2}}$$
(2.10)

onde  $t_{1/2}$  é o tempo necessário para que o aumento de temperatura na face posterior da amostra atinja a metade do seu valor máximo, ou seja, o tempo para o qual  $\Delta T(L,t) = \Delta T_M/2$ . A Equação 2.10 foi usada no trabalho para determinar a difusividade térmica das amostras.

Outra relação útil pode ser obtida de acordo com a segunda sugestão dada por Parker *et al.* (1961). Quando o prolongamento da porção linear da curva do gráfico na Figura 2.18 intercepta o eixo  $\omega$  tem-se que  $\omega_x$  igual a 0,48 e, portanto a Equação 2.10 pode ser escrita na forma abaixo

$$\alpha = 0.48 \frac{L^2}{\pi^2 t_{\omega}} \tag{2.11}$$

onde  $t_{\omega}$  é o tempo correspondente à interseção do prolongamento da porção linear da curva da com o eixo  $\omega$ .

A condutividade térmica do material é então calculada a partir da difusividade térmica determinada experimentalmente com o auxilio da relação de condutividade e calor dado na equação 2.12.

$$\kappa = \rho \, c \, \alpha \tag{2.12}$$

Sendo  $\alpha$  a difusividade térmica (m<sup>2</sup>/s),  $\kappa$  a condutividade térmica (W/mK),  $\rho$  a densidade (Kg/m<sup>3</sup>), *c* o calor especifico (J/Kg K). Neste caso, o calor específico e a densidade da amostra devem ser previamente conhecidos.

## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo serão apresentadas as principais metodologias utilizadas para a obtenção dos filmes de diamantes sobre o substrato de cobre e na caracterização das amostras. Além disso, são apresentados e discutidos os resultados da aplicação dos métodos de preparação da interface sobre substrato de cobre, pela deposição de camadas intermediárias, baseados no processo de eletrodeposição e o processo de refusão a laser. Estas interfaces foram produzidas com o objetivo de obter uma boa adesão na deposição de diamante CVD sobre o substrato de cobre.

Foram realizadas análise da textura morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise estrutural por espectroscopia de energia dispersiva (EDS/EDX) e a análise estrutural e da qualidade do diamante por espectroscopia Raman.

No texto do trabalho adotou-se a nomenclatura de substrato para se referir a base utilizada durante todo o processo e amostra é a nomenclatura do substrato modificado por eletrodeposição ou outro mecanismo.

A seção 3.1 apresenta os métodos utilizados para caracterização das amostras: a espectroscopia Raman, a Microscopia Eletrônica de Varredura e espectroscopia de energia dispersiva (EDS/EDX). As seções 3.2 e 3.3 detalharão os procedimentos de preparação da superfície do substrato para obter o filme de diamante aderido ao cobre. Esta etapa foi dividida em: tratamento inicial da superfície do cobre, eletrodeposição do cromo, eletrodeposição do compósito cobre e grãos de diamantes. Para otimizar o processo de ancoramento dos grãos de diamantes ao cobre, utilizou-se o processo de Refusão a laser descrito na seção 3.4. A seção 3.5 descreve os procedimentos para deposição do filme de diamante após a modificação da superfície do cobre. A última seção deste capítulo descreve o método do flash

de laser empregado para determinar a difusividade térmica das amostras. O fluxograma a seguir apresenta de forma sucinta as etapas desenvolvidas no trabalho.



Figura 3.1- Fluxograma explicativo sobre a metodologia utilizada neste trabalho.

Conforme o diagrama da Figura 3.1, o trabalho proposto iniciou-se com o tratamento da superfície do cobre para eletrodeposição da interface e para isso foi realizada a limpeza e polimento do substrato. Em seguida, foi realizada a eletrodeposição da interface de estrutura planar de cromo e na interface de estrutura de incrustação do compósito de cobre-grãos de diamante. Logo após a eletrodeposição realizou-se a deposição do filme de diamante pelo processo HFCVD nas amostras sobre a interface. Para finalizar foi feita a caracterização morfológica, estrutural e térmica das amostras.

#### 3.1 Técnicas de Caracterização

Nesta seção são descritas as técnicas analíticas utilizadas neste trabalho: analise morfológica e estrutural usando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por dispersão em energia de raios X característicos (EDS/EDX) e Espectroscopia de Espalhamento Raman.

#### 3.1.1 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva amplamente usada para identificar as diferentes fases do carbono, cujos espectros são distintos e relacionados aos modos vibracionais característicos de cada configuração estrutural. Esta técnica permite a analise das amostras sem necessidade de preparações ou manipulações prévias.

O diamante é um cristal de alta simetria que apresenta apenas um modo óptico triplamente degenerado no centro da zona de Brillouin, e apresenta um modo vibracional de primeira ordem no Raman ativo em 1332 cm<sup>-1</sup>. A grafite apresenta uma fina e intensa linha em 1580 cm<sup>-1</sup>, e o par em 1350 cm<sup>-1</sup> e

1580 cm<sup>-1</sup> da grafite é designado como bandas D e G, respectivamente (DRESSELHAUS,1999).

A espectroscopia Raman do diamante é sensível ao estado de tensão da rede cristalina, isso é identificado pelo deslocamento da posição do pico Raman, com relação ao pico do material não tensionado. Com base na Equação 3.1, desenvolvida por Ager e Drory (1993) é possível calcular quantitativamente o nível de tensão compressiva do filme de diamante depositado sobre um substrato.

$$\sigma = -0.567 \left( \mathbf{v}_{\mathrm{m}} - \mathbf{v}_{\mathrm{0}} \right) \tag{3.1}$$

Onde  $v_0$  é o valor do pico característico do diamante 1332 cm<sup>-1</sup> e  $v_m$  representa o valor do deslocamento Raman do filme analisado a unidade de medida da tensão compressiva é dada GPa.

Neste trabalho, a Espectroscopia de Espalhamento Raman foi usada para determinar as estruturas do filme de diamante depositadas em amostras de cobre, ou seja, na identificação das fases carbono-diamante e não-diamante presentes nos filmes. Os espectros foram obtidos usando o equipamento MicroRaman Sistema 2000 da Renishaw, no LAS do INPE, com laser de bombeamento em 514,5 nm.

# 3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS/EDX)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica que permite a visualização da superfície das amostras através da varredura com um feixe de elétrons. A imagem MEV é gerada pelo mapeamento das interações que ocorrem entre os elétrons e a superfície da amostra que se deseja analisar.

Esta técnica possibilita a obtenção de imagens de superfícies polidas e até mesmo rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução.

A obtenção de imagens nos microscópios eletrônicos de varredura se dá através da captação da informação gerada pela reflexão do feixe eletrônico que incide sobre a amostra. O feixe eletrônico é gerado a partir do filamento, no qual se aplica alta tensão e corrente elétrica de saturação. A qualidade da imagem depende de diversos fatores, como engenharia da coluna, nível de vácuo, parâmetros do feixe, isolamento magnético, sísmico e acústico da sala.

O MEV produz imagens de aparência tridimensional varrendo em linhas paralelas a superfície de uma amostra sólida ou em pó, com um feixe muito fino de elétrons de energia variável, em geral de 10 a 50 keV. No modo de varredura, o feixe de elétrons é movido através da amostra por um conjunto de lentes eletromagnéticas. Este feixe pode penetrar poucos micrometros na amostra dependendo da sua voltagem e da composição da amostra. Os elétrons incidentes (elétrons primários) podem interagir de diversas formas com amostra. A Figura 3.2 mostra em detalhes as profundidades das interações do feixe de elétrons com a amostra e as radiações geradas como resultado do espalhamento. Para medir cada tipo de interação deve-se utilizar um detector específico. Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Pela emissão de elétrons secundários a topografia de uma amostra pode ser visualizada com uma riqueza de detalhes impossíveis de serem alcançadas por um microscópio óptico.

55



Figura 3.2- Interação do feixe de elétrons incidente na amostra

O detector de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX ou EDS), é essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre determinado material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes naquela amostra. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição atômica em amostras de tamanhos muito reduzidos (<5 µm), permitindo uma análise quase que pontual.

Os sistemas de MEV equipados com detectores de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS) possibilitam a determinação da composição química pontual das fases que compõem os materiais nanocompósitos, sendo o EDS, ferramenta indispensável na caracterização e distribuição espacial de elementos químicos. Além dos espectros, o sistema MEV-EDS realiza análise de pontos, linhas e regiões definidas sobre a imagem capturada da amostra e gera também mapa dos elementos sobre a imagem obtida.

Neste trabalho, as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foram usadas para examinar as interfaces e a morfologia dos filmes. As análises por espectroscopia EDS foram utilizadas para avaliar a composição química elementar de algumas amostras e a distribuição espacial de elementos químicos. Todas estas análises e imagens foram realizadas em microscópios da marca JEOL JSM-5310 pertencente ao LAS/INPE.

## 3.2 Pré-Tratamento

As amostras de cobre utilizadas como substrato base para as deposições dos filmes de diamantes foram cortadas, com dimensões de 1,5 x 1,5 cm e 3,0 x 3,0 cm, de uma chapa de cobre com 99,9% de pureza. A espessura da chapa de cobre é de 2,0 mm. Depois foram polidas mecanicamente em um dos lados com lixa de granulometria 600 e posteriormente de 1200. Para eliminar a camada de oxidação as amostras foram limpas e polidas quimicamente através de uma solução ácida composta por ácido fosfórico H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (55%), ácido nítrico HNO<sub>3</sub> (25%) e ácido acético CH<sub>3</sub>COOH (20%) em 100 ml de solução. As amostras foram imersas nesta solução por cerca de 2 minutos e logo em seguida em água destilada. Em seguida, fez-se à secagem para realização da deposição da camada de interface.

### 3.3 Processo de Eletrodeposição

Usualmente, para deposição de filmes de diamante em substratos de cobre, faz-se necessário a deposição de uma interface para melhorar a adesão do filme com o substrato, como descrito anteriormente na seção 2.3.

No desenvolvimento deste trabalho as duas configurações foram testadas, o cromo foi utilizado como interface de estrutura planar e o cobre com grãos de diamante como interface de estrutura de incrustação, e para melhorar a estrutura da incrustação dos grãos de diamante no cobre foi utilizado o processo de refusão a laser.

Uma importante característica da interface de estrutura de incrustação estabelecida para este trabalho foi a alta rugosidade superficial.

O processo para deposição da interface nas amostras de cobre foi a eletrodeposição, a partir de uma solução eletrolítica e um eletrodo. A Figura 3.3 mostra o esquema da célula eletrolítica para eletrodeposição da interface utilizada.



Figura 3.3 - Esquema do processo de eletrodeposição usada neste trabalho

Nos experimentos foram seguidos procedimentos padrões que serão descritos a seguir com a finalidade de esclarecer o processo de produção dos filmes de interface no cobre.

#### 3.3.1 Eletrodeposição do Cromo

Para obter a interface de cromo, foram utilizados os eletrodos de chumbo e de cobre. A área exposta do eletrodo de cobre foi de 1,0 cm<sup>2</sup>. O eletrólito utilizado para deposição do cromo foi uma solução contendo 250 g/L de trióxido de cromo (CrO<sub>3</sub>), que juntamente com água formam uma solução contendo principalmente ácido crômico (H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), e 2,5 g/L de ácido sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para formar os radicais catalizadores. Nesta solução, a deposição de cromo ocorre preferencialmente a partir de Cr(VI). (Snyder, D.L. "Decorative chromium plating", Metal Finishing, 98 215-222 2000.). A eletrodeposição do cromo foi feita de forma galvanostática, sem eletrodo de referência e sem agitação, com densidade de corrente e temperatura de deposição preestabelecidos. A deposição foi realizada em um Bécker, mantido a temperatura ambiente. O contra-eletrodo utilizado foi uma placa de chumbo medindo 2,0 cm por 7,0 cm, dobrada em forma de "C" e colocada no interior do bequer. Os parâmetros para eletrodeposição sobre o substrato de cobre foram: densidade de corrente de aproximadamente 100-200 mA cm<sup>-2</sup>; tensão DC, 4,0 - 5,0 V; a temperatura ambiente e tempo de deposição de 10 a 25 minutos.

#### 3.3.2 Eletrodeposição do cobre com grãos de diamantes

Os processos eletrolíticos de cobre têm como composição básica sulfato de cobre, ácido sulfúrico, cloreto de sódio e aditivos abrilhantadores e niveladores. Utilizou-se uma solução pré-preparada da empresa CUPROLUX® para banho de cobre ácido. Acrescentou-se à solução grãos de diamante de 10 – 50µm de diâmetro. As espessuras das camadas de cobre variam de acordo com os parâmetros empregados de tensão/corrente, temperatura, agitação da solução.

Uma camada de cobre foi depositada com espessura entre 30 e 50 µm, suficiente para cobrir parcialmente os grãos de diamantes. As condições

empregadas para a aplicação da espessura de 30-50 µm deste revestimento foram: temperatura ambiente, tensão 1-5 Volts, corrente 50-100 mA/cm<sup>2</sup> e tempo de 10-20 minutos. A agitação do eletrólito de cobre foi manual e feita de uma vez durante o início da deposição. Como contra eletrodo foram utilizadas placas quadradas de cobre.

A Figura 3.4 mostra o dispositivo utilizado durante a eletrodeposição de forma a permitir que as partículas de diamante ficassem sobre a amostra de cobre. O suporte feito de teflon permitia a colocação dos eletrodos na posição horizontal e, por decantação o pó de diamante ficava sobre o substrato. Ao mesmo tempo, este suporte garantia uma distância constante entre os eletrodos, tornando o processo repetitivo entre diferentes deposições.



Figura 3.4 - Suporte utilizado para colocar a amostra de cobre e o anodo de cobre para eletrodeposição do cobre juntamente com os grãos de diamantes

A Figura 3.5 mostra uma fotografia do sistema usado durante a eletrodeposição da camada de cobre com os grãos de diamantes incrustados. O becker com a solução eletrolítica de deposição de cobre era colocada sobre uma placa de agitação magnética para realizar uma pequena agitação na solução sem a movimentação dos grãos de diamante durante a deposição.



Figura 3.5 - Esquema utilizado durante a eletrodeposição do cobre com os grãos de diamantes

## 3.4 Processo de Refusão a Laser

O objetivo de processar a amostra por Laser é garantir a estrutura de incrustação dos grãos de diamante durante a deposição do filme de diamante CVD.

O processo de Refusão a laser foi realizado no Laboratório de Desenvolvimento de Aplicações de Laser e Óptica – IEAv/DCTA. A Figura 3.6 mostra esquematicamente o processo, onde o feixe laser é focalizado sobre a amostra de cobre revestida com uma camada de grafite. A camada de grafite tem a finalidade de diminuir a reflexão do feixe de laser e tornar a absorção da radiação pela amostra mais eficaz. À medida que o feixe incide na superfície da amostra o cobre se funde garantindo a ancoragem dos grãos de diamante. Durante o processo de refusão a laser utilizou-se o gás Nitrogênio (N<sub>2</sub>) como gás inerte a fim de coibir a oxidação do substrato com um fluxo de um gás inerte (N<sub>2</sub>) de 5L/min.



Figura 3.6 - Esquema do processo de Refusão a laser usado no trabalho

O laser utilizado como fonte de radiação foi um laser de CO<sub>2</sub> ( $\lambda$ = 10,6 µm), com bombeamento à radio freqüência, da marca Synrad modelo J125, com potência de saída na faixa de 0 a 125 W; diâmetro do feixe de 300 µm. O feixe de laser operando em regime contínuo no modo TEM<sub>00</sub>, foi focalizado na amostra com uma lente de seleneto de zinco de 190 mm de distância focal. A intensidade do feixe (W/cm<sup>2</sup>) foi fixada em 180 kW/cm<sup>2</sup>, ou seja, utilizou potência de 125W. A Figura 3.7 mostra o laser de CO<sub>2</sub> Synrad.



Figura 3.7 - Laser de CO<sub>2</sub> no laboratório de IEAV –DCTA.

Os principais parâmetros no processo refusão a laser são: resolução, velocidade de varredura do feixe e número de ciclos de aquecimento (NCA). A resolução é o número de pontos por polegada quadrada (ppp). O feixe do laser em regime contínuo é direcionado à amostra por reflexões dos espelhos galvanométricos, gerando pontos de irradiação que somados formam trilhas com largura e comprimento predefinidos pelo programa utilizado. O tempo do deslocamento entre os pontos na irradiação é muito menor que o tempo de permanência do feixe em cada ponto, então o tempo de deflexão do espelho para cada incidência do laser na amostra não é considerado. A resolução varia de 50 a 900 pontos por polegada quadrada. Considerando uma resolução de 85 ppp, cada ponto tangencia seu adjacente. Acima deste valor, cada ponto irá sobrepor ao anterior e contribuir com o aumento de energia acumulada em cada ponto.

A velocidade de varredura do feixe determina o tempo de irradiação em cada ponto. Se considerarmos uma resolução constante, para um aumento gradativo da velocidade de varredura do feixe, o tempo de aplicação em segundos para cada ponto é inversamente proporcional ao aumento da velocidade. Consequentemente o aumento desta velocidade, reduz a energia aplicada em cada ponto. O número de ciclos de aquecimento (NCA) representa o número de vezes que o feixe do laser irá irradiar determinada região.

A Tabela 3.1 mostra os parâmetros usados no processo de refusão a laser nas amostras de cobre.

amostras de cobre	
Parâmetros	Condições
Resolução (pontos por polegada quadrada)	600-800
Número de ciclos de aquecimento	1-3
Velocidade de varredura do feixe (mm/s)	70-90
Atmosfera	Gás Nitrogênio

Tabela 3.1 – Parâmetros experimentais do processo de refusão a laser nas

#### 3.5 Deposição do filme de Diamante sobre o Substrato

As amostras após o tratamento da superfície de deposição da interface, passaram pelo processo de semeadura de diamante, elas foram imersas em uma solução de hexano e pó de diamante com partículas de aproximadamente 0,25 µm no banho de ultrassom por 20 minutos. Em seguida elas foram limpas em acetona por 1 minuto no banho de ultrassom.

Após o processo de semeadura das amostras para alcançar uma elevada nucleação de diamante, foi depositado diamante. Para a deposição dos filmes de diamante, utilizou-se um reator de filamento quente – HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) mostrado no esquema da Figura 3.8.



Figura 3.8 - Esquema de um reator de HFCVD Fonte: Adaptada de Campos (2013).

A Figura 3.8 mostra o esquema da parte interna do reator, com um porta substrato onde fica disposta a amostra , e sobre a mesma estão os filamentos.

Duas hastes sustentam os porta filamentos, onde estão conectados os cabos ligados à fonte, que aquece os filamentos para dar início ao processo de ativação da deposição, originando os radicais responsáveis pela deposição. Os filamentos por sua vez, reagem com o gás do processo, absorvendo carbono e convertendo-se em carbeto de tungstênio. Isso aumenta a resistividade do material, e faz com que ele atinja temperaturas maiores. A Figura 3.8 mostra o esquema de um reator HFCVD utilizado no desenvolvimento deste trabalho. Os gases hidrogênio (H2) e metano (CH4) são mantidos em recipientes distintos, e misturados após a passagem por dois controladores de fluxo de massa digitais. Após a passagem pelos controladores de fluxo, são introduzidos na câmara do reator. A câmara é ligada a uma bomba de vácuo, que mantém a pressão constante no seu interior, propiciando uma das condições de crescimento do diamante. O conjunto de filamentos é alimentado por uma fonte de tensão DC, com tensão e corrente ajustáveis.

Neste trabalho foi usado o reator mostrado na Figura 3.9. A figura 3.9(a) é a foto do reator utilizado neste trabalho no laboratório DIMARe. Na figura 3.9(b) mostra que a câmara do reator é refrigerada a água, por uma serpentina soldada externamente. A Figura 3.9(c) mostra a parte interna do reator e neste trabalho a configuração usado foi um conjunto de 5 filamento de tungstênio com diâmetros de 125 µm, equidistantes por 3 mm, mantidos a uma temperatura de 2200 °C. Para realizar a medição de temperatura na amostra, o porta substrato possui um orifício que possibilita a colocação de um termopar do tipo k (cromel-alumel) em contato com a amostra.



Figura 3.9 - a) Reator de HFCVD usado neste trabalho, com parte externa e os painéis de controle, b) esquema da parte externa e c) a parte interna do reator. Fonte: Adaptada de Campos, (2013).

Para escolha dos parâmetros ideais de deposição, optou-se por empregar os parâmetros convencionais de deposição de diamante microcristalino em um reator de HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition), com algumas modificações mostradas na Tabela 3.2. A temperatura indicada na tabela

refere-se à medição no porta-substrato durante a deposição do filme. A taxa de deposição neste reator é em torno de 1,0 µm.

Parâmetros	Condições
Hidrogênio (%)	98 - 98,5
Metano (%)	1,5 – 2
Fluxo (sccm)	100
Temperatura (°C)	650 – 680
Pressão (Torr)	50
Período – Tempo de deposição (horas)	10-50

Tabela 3.2 – Parâmetros de deposição do filme de diamante microcristalino HFCVD.

Durante o resfriamento da amostra, o fluxo de gás hidrogênio foi mantido e este processo durou cerca de 2 horas para diminuir o risco de formação de trincas no filme de diamante devido a diferença do coeficiente de expansão térmico do cobre e do filme de diamante.

# 3.6 Método do Flash de Laser ou Método do Fluxo de Energia – LFA (Laser Flash Analysis)

Será descrito neste tópico, as especificações do laser e a forma como foi preparada a amostra para realização da medições de difusividade térmica através do método do flash de laser.

Laser de Nd:YAG ( $\lambda$  = 532 nm) da Quantel, Modelo Brilliant, opera no regime pulsado com energia de até 850 mJ e perfil gaussiano. A duração do pulso é de 5,0 ns e a potência máxima de 8,5 W. Possui comprimento de onda igual a 1064nm de intensidade 10 $\sqrt{2}$  w/m<sup>2</sup> e diâmetro igual 2,0 mm. O sensor de temperatura, responsável por realizar a análise da variação de temperatura, neste trabalho foi o sensor PVDF que é um polímero semicristalino de difluoreto de polivinila com comportamento piezo e piroelétrico. Neste trabalho foi utilizado um transdutor comercial PZ01, fornecido pela Images SI Inc, polarizado de modo a explorar suas características piroelétricas. Este sensor já é fornecido com filmes metálicos e conectores em ambas as faces e tem uma capacitância de 400 pF. A Figura 3.10 demonstra o formado do sensor PVDF usado.



Figura 3.10 - Sensor de temperatura PVDF usado no experimento.

Osciloscópio: da marca Minipa modelo MO-2050, é responsável pela aquisição dos dados. A Figura 3.11, resume o esquema da bancada usada para as medições de difusividade.





Neste método, a face frontal de uma amostra em formato retangular é levemente aquecida por um pequeno pulso de laser ou luz de alta intensidade energética. A fonte de energia é um feixe de laser.

Todo o experimento foi realizado à temperatura ambiente, onde a amostra foi posta em um suporte isolante e nela fixada o sensor de temperatura, que monitora a elevação de temperatura de uma face em relação à outra. A radiação emitida pela face oposta da amostra é coletada pelo sensor PVDF e transmitida para o osciloscópio.

O aumento da temperatura na face frontal de incidência da amostra, criado pelo feixe de laser, difunde através da amostra resultando num aumento da temperatura na face traseira, conforme esquematizado na figura 3.12.



Figura 3.12 - Esquema de aquecimento da parte superior traseira ou inversa desconsiderando os efeitos de perda de energia e pulso finito.

A amostra obedeceu a um padrão mínimo de dimensões para que houvesse pouca difusão de calor, a não ser pela direção desejada.

Para obtenção dos dados experimentais da difusividade térmica foram realizadas medições em duas situações diferentes. Primeiramente com o laser incidindo na amostra no lado do filme de diamante e a segunda com o laser incidindo pela amostra no lado do substrato de cobre.

Para obter a difusividade térmica, os dados foram analisados no programa Origin específico para tratamento de dados e gráficos. O resultado foi normalizado de forma a obter  $V=\Delta T(L,t)/\Delta T_m$  como sendo o acréscimo adimensional de temperatura na face posterior da amostra. A partir da equação 2.9 e feita a aproximação para a equação de Boltzmann mostrada abaixo.

$$y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x - x_0)/dx}}$$
3.2

Esboço da aproxiamaçao Equaçao Boltzmann

O esboço do gráfico e o significado de cada variável estão representandos na Figura 3.13.





Figura 3.13 – Gráfico da equação de Boltzmann (a) e o gráfico obtido a partir da equação de Boltzmann utilizado na análise difusividade (b).

Considerando que pela equação 2.11 onde  $t_{\frac{1}{2}}$  é o tempo para aumento da temperatura para a normalização de 0,5 a partir da aproximação de Boltzmann obtém-se o valor de  $x_0 = t_{\frac{1}{2}}$ . A difusividade das amostras foi obtida substituindo os valores de  $x_0 = t_{\frac{1}{2}}$  e *L* pela espessura de cada amostra.

## **4 RESULTADOS**

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das aplicações dos métodos de preparação da interface sobre substrato de cobre, pela deposição de camadas intermediárias, baseados nos processos de eletrodeposição e o processo de Refusão a Laser. É apresentada e discutida, também, a caracterização do filme de diamante depositado sobre as interfaces além das medições de difusividade térmica das amostras.

Foram caracterizadas morfológica e estruturalmente três interfaces: Interface de cromo eletrodepositado; Interface do compósito cobre e grãos de diamante eletrodepositados; Interface do compósito cobre e grãos de diamante após o processo de refusão a laser. Sobre estas interfaces foram depositados os filmes de diamante por HFCVD.

Para cada amostra de cobre utilizada como substrato base foi feito um prétratamento com polimento mecânico e químico, e posteriormente fez-se a secagem para realização da deposição da camada de interface.

Os resultados deste trabalho estão divididos em três seções onde são apresentadas a caracterização das interfaces, a caracterização dos filmes depositados sobre as interfaces e as medições de difusividade térmica. Os resultados mostram a influência da interface e do processo de refusão a laser na difusividade térmica e no filme de diamante.

Este trabalho usou o método de flash de laser para determinar a difusividade térmica das amostras. Como nas amostras apresenta várias camadas de materiais diversos e compósitos, o valor do calor específico não pode ser obtido e, portanto a condutividade térmica das amostras não foi calculada.

#### 4.1 Caracterização da morfologia e da estrutura das interfaces

As interfaces foram produzidas com objetivo de explorar a adesão na deposição de diamante CVD sobre o substrato de cobre.

Para cada interface foram realizadas análises da textura morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e na interface de cromo foi feita uma análise estrutural por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

### 4.1.1 Interface Planar de Cromo

Após a deposição da interface de cromo sobre o substrato de cobre, descrita nas seções 3.3 e 3.3.1, foi feita análise da morfologia do filme de cromo através de imagens de MEV e a Figura 4.1 mostra o comportamento das superfícies de duas amostras através do MEV para e condições distintas de deposição descrito na seção 3.1.1.



Figura 4.1 - Imagem de MEV do filme de cromo sobre o cobre em duas amostras eletrodepositadas em condições diferentes (a) o cromo tem aparência irregular e em (b) o cromo tem fraturas o que identifica o cromo duro.

O controle da temperatura durante a deposição não foi realizado e as deposições foram realizadas a temperatura ambiente. Porém no trabalho de Snyder, (1967) os resultados obtido para o cromo sem trincas foi possível a partir da temperatura de 50°C e baixa densidade de corrente. Apesar deste trabalho não ter sido feito o controle de temperatura acredita-se que esta temperatura foi atingida quando se observa a Figura 4.1(a) que o cromo tem a estrutura sem trincas obtida a temperatura de 50°C.

Analisando-se a Figura 4.1(a), percebe-se que não há sinal de trincas na camada e esta apresenta uma superfície rugosa, onde as condições de deposição foram de 10 minutos e densidade de corrente de 100 mA cm<sup>-2</sup>. A superfície revestida com cromo duro apresentada na Figura 4.1 (b), por outro

lado, mostra algumas trincas e as condições de deposição foram de densidade de corrente de 200 mA/cm<sup>2</sup> e tempo de deposição de 20 minutos.

Para o processo de deposição do filme de diamante a camada de cromo duro não é adequada. Se pensarmos no mecanismo de difusão do cromo ao substrato de cobre que é o princípio da interface de estrutura planar, haverá regiões com fraturas e isso irá causar ao filme de diamante fraturas quando ocorrer o resfriamento da amostra após a deposição do filme de diamante. A condição do filme de cromo mais adequada para deposição do filme de diamante é a estrutura livre de trincas, segundo Snyder, (1967) essa condição é obtida na deposição de cromo com alta temperatura e baixa densidade de corrente.

A Figura 4.2 apresenta o resultado da composição química da camada, feita por espectroscopia de energia dispersiva (EDS/EDX).



Figura 4.2- Gráfico da analise química da camada de cromo depositada sobre o cobre.

É possível perceber a presença de aproximadamente 85% de Cromo. A presença do oxigênio não pode ser confirmada uma vez que o seu pico está

próximo do valor do Cromo. Além disso, o pico de Oxigênio obtido pode ocorrer devido à contaminação da solução de deposição durante o processo, como descrito por Ryan e Lumley (1959). Na seção 4.2 será mostrado a estrutura do filme de diamante depositado sobre a interface de cromo.

## 4.1.2 Interface de Incrustação do compósito Cu/Diamante

As primeiras tentativas de se obter a interface do compósito cobre e grão de diamante sobre o substrato de cobre não se mostraram adequadas, obteve-se, ou baixa ancoragem, ou baixa densidade dos grãos de diamante sobre a superfície. A Figura 4.3 mostra duas amostras obtidas após a eletrodeposição do compósito cobre e grãos de diamantes. Na Figura 4.3 (a) a deposição ocorreu em quase toda superfície, no entanto, observam-se grãos de diamante praticamente soltos. Para a melhor ancoragem dos grãos foi aumentado o tempo de deposição. Na Figura 4.3 (b) a densidade de grãos está baixa, o que indica que não ocorreu uma agitação adequada dos grãos de diamante na solução.



Figura 4.3 - Superfície do compósito cobre e grãos de diamantes nas primeiras tentativas de deposição. (a) apresenta uma alta densidade de grãos de diamante soltos, (b) amostra com baixa densidade de grãos de diamante.

A distribuição dos grãos de diamante no compósito sobre o cobre foram se tornando adequada à medida que o tempo de deposição de cobre quantificar o valor do tempo foi aumentado, ou seja, os grãos menores foram cobertos pelo cobre eletrodepositado. A Figura 4.4 mostra a distribuição dos grãos de diamante sobre o cobre, em três amostras distintas, consideradas adequadas para a deposição do filme de diamante, mostrando que houve uma padronização da deposição do compósito de cobre e grãos de diamantes com uma cobertura uniforme utilizando os mesmos parâmetros citados na seção 3.3.2 para evidenciar a reprodutividade do processo.



Figura 4.4 - Imagens MEV da superfície do cobre eletro depositado com grãos de diamante de três amostras diferentes (a), (b) e (c), mostrando uma padronização da deposição do compósito de cobre e grãos de diamantes.

A Figura 4.5 mostra com detalhes a estrutura da interface do compósito cobre e grãos de diamante eletrodepositados, para as três amostras distintas. No entanto, verifica-se uma fraca ancoragem dos grãos de diamante no substrato de cobre. Esta ancoragem é apenas mecânica, pois não existe ligação química entre o cobre e os grãos de diamante devido à baixa molhabilidade do cobre e

carbono. As amostras são distintas no mesmo parâmetro, apresentam certas diferenças na morfologia da superrficie porem todas apresentam fraca ancoragem dos grãos.



Figura 4.5 - Imagens MEV do cobre eletrodepositado com grãos de diamante ancorados. (a) grãos de diamante descobertos. (b) grãos ancorados mecanicamente, (c) grãos de diamante com boa ancoragem mecânica.

Na Figura 4.6 é possível observar a boa cobertura dos grãos de diamante. Porém devido à baixa molhabilidade do cobre com o diamante existe um espaço entre o grão de diamante e o cobre eletrodepositado Figura 4.6(b).



Figura 4.6– Imagem de MEV do grão de diamante no cobre eletrodepositado (a), detalhe do grão de diamante evidenciando o espaço entre ele e o cobre (b).

Chu et al (2010) apresentou em seu trabalho de deposição do compósito de diamante e cobre utilizando outra técnica e o mesmo espaçamento entre o grão de diamante e o cobre foi observado, indicando uma fraca ligação entre eles. Para atenuar este espaço e essa fraca ligação entre os grãos de diamante e o cobre optamos por realizar o método de refusão a laser sobre a superfície estas interface.

# 4.1.3 Interface de Incrustação do compósito Cu/Diamante após o processo de Refusão a Laser

Para solucionar o problema de fraca ancoragem e garantir uma estrutura de incrustação dos grãos de diamante foi utilizado o método de refusão a laser descrito na seção 3.4.

Nas primeiras tentativas de implementação do método de refusão, figuras 4.7 (a), (b) e (c), têm-se velocidade de varredura e a potência do laser extremamente altas, o que provoca a retirada dos grãos de diamante eletrodepositados no compósito e deixa a superfície com as marcas das regiões onde se encontravam os grãos anteriormente, Figura 4.7 (a). Na figura 4.7 (b) com mudanças nos parâmetros do processo de refusão, observam-se

alguns grãos de diamantes ancorados. Na figura 4.7 (c) observam-se as trilhas do feixe de laser sobre a amostra, ou seja, tem-se o cobre fundido garantindo a ancoragem dos grãos de diamante. Para atingir este resultado a potência do laser foi mantida em 125W e variou-se principalmente a resolução (ppp), no entanto, deve-se encontrar uma resolução para diminuir as trilhas e uniformizar a superfície.



Figura 4.7 – Primeiras tentativas de implementação do processo de refusão a laser.

Os parâmetros do laser para a caracterização e implementação do processo de refusão são resolução de 800 ppp, 2 ciclos, velocidade de varredura de 80 mm/s.

Nas Figuras 4.8(a), 4.8(c) e 4.8(e) observam-se as morfologias antes do processo de refusão, e ao lado sua correspondente imagem após o processo na Figura 4.8.(b), 4.8(d) e 4.8(f). As imagens revelam que ocorre a fusão do cobre depositado com o aumento da temperatura em determinada região o que melhora o ancoramento dos grãos de diamantes na amostra.


Figura 4.8 - Imagem MEV da superfície das amostras, onde (a), (c) e (e) corresponde a superfície antes do processo e (b), (d) e (f) a superfície após o processo de refusão a laser.

A Figura 4.9 mostra a refusão do cobre em duas amostras. Neste caso é possível observar mudança em sua morfologia. Na Figura 4.9 (a) e (b) estão com uma escala de 60 µm e a Figura 4.9 (b) e (c) estão com escala de 30µm



Figura 4.9 - Imagem MEV da superfície das amostras. Onde (a) e (c) corresponde a superfície antes do processo; e (b) e (d) a superfície após o processo de refusão a laser.

Nos experimentos de refusão à laser, com o aumento pontual da temperatura, especulou-se a grafitização do diamante. Em experiências com um pequeno monocristal octaédrico, tem-se completa grafitização para as temperaturas em torno de 2670 °C e intervalos de tempo listadas de 10 segundos a 3 minutos (EVANS, 1979). Acredita-se que a temperatura de início de grafitização está associada com a pureza do diamante em pó, pois as impurezas, como alguns elementos metálicos, reduzem a temperatura de início da grafitização do diamante (SHAO *et al.*, 2003).

A grafitização do diamante é facilmente encontrada, na presença de uma pequena quantidade residual de oxigênio na atmosfera circunvizinha ao

diamante em pó. (BREUSOV *et al.,* 1987, BRÓDKA *et al.,* 2006). Quando o diamante reage com o oxigênio, CO e CO<sub>2</sub> são produzidos óxidos, levando à formação de pequenas imperfeições (buracos) na superfície da partícula do diamante. Estas pequenas imperfeições provocam um aumento na superfície do diamante, o que resulta em uma aceleração na grafitização. A fim de diminuir o grau de grafitização, a sinterização de materiais compostos de cobre-diamante deve ser realizada no vácuo ou gás inerte Neste trabalho como citado anteriormente usou-se o Nitrogênio.

A Figura 4.10 mostra a superfície de uma amostra após o processo de refusão a laser e observa-se a presença de determinado material sobre os grãos de diamante. Supõem-se ser pó de grafite sobre os grãos de diamante devido a camada de grafite de antirreflexo do feixe de laser, supõem-se também ser uma gratificação dos grãos de diamante durante o processo de baixa velocidade de varredura do laser e alta intensidade do feixe de laser ou apenas oxidação.



Figura 4.10 – Imagem MEV da superfície do compósito de Cu/Diamante após o processo de Refusão a Laser.

A Figura 4.12 mostra o Espectro Raman obtido antes e depois do processo de refusão a laser. É observado o pico característico de 1332 cm<sup>-1</sup> está presente. A mudança nos dois espectros pode ser devido a dois fatos. O primeiro é o fato do uso do grafite como proteção da superfície e o mesmo se incorpora ao cobre quando este se refunde. Outro pode ser ao mínimo de grafitização dos grãos de diamante mesmo com o fluxo de Nitrogênio. A presença do fundo de fotoluminescência no espectro está relacionando com a presença de estruturas não diamante e pode ter ocorrido a incorporação do vapor de cobre aos grãos de diamante.

Através da análise da imagem MEV da Figura 4.10 e do Espectro Raman da Figura 4.11 não é possível inferir uma conclusão sobre o material encontrado sobre os grãos.



Figura 4.11- Espectro Raman da amostra antes do processo e após o processo de refusão.

## 4.2 Filme de diamante obtido sobre o cobre a partir das interfaces

Os filmes de diamante CVD foram depositados sobre as interfaces e analisouse a textura morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e a qualidade do diamante por espectroscopia Raman.

Na Figura 4.12 têm-se as imagens de MEV do filme de diamante depositado sobre o topo da amostra de cobre com interface planar de cromo. É possível observar que a rugosidade esta dentro do esperado para filme de diamante microcristalino.



Figura 4.12 – Imagem de MEV da morfologia do filme de diamante depositado no topo da amostra de cobre com interface planar de cromo.

O espectro Raman do filme de diamante depositado sobre a interface de cromo é mostrado na Figura 4.13. O espectro mostra um pico estreito em 1340 cm<sup>-1</sup> correspondente ao diamante cristalino (estruturas de ligações sp<sup>3</sup>) e uma banda larga denominada banda não-diamante (presença de estrutura grafíticas e carbonos amorfos de ligações sp<sup>2</sup> e sp) em torno de 1550 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas e o espectro são superpostas a um fundo de fotoluminescência (PL), indicando a presença de estruturas não diamante no filme. É válido lembrar que a medida do micro-Raman é da ordem de 1 $\mu$ m, e a tensão residual é apenas sobre um grão. O deslocamento da posição do pico Raman para 1340 cm<sup>-1</sup> mostra que o filme de diamante está aderente à superfície e suporta uma tensão compressiva da ordem de - 4,5 GPa.



Figura 4.13 - Espectro Raman do filme de diamante sobre a interface de cromo no cobre.

A seção transversal do filme de diamante no substrato de cobre usando interface de cromo está mostrada na Figura 4.14, tem-se também a identificação dos elementos por camada. Observa-se uma camada de cromo em torno de 5 µm e o filme de diamante em torno de 10µm.



Figura 4.14 – Imagem de MEV da seção transversal da amostra do filme de diamante sobre cobre usando a interface planar de cromo (a) e em (b) a analise em EDS da composição química da mesma, onde vermelho é o cobre, verde é o cromo e preto é o carbono do diamante.

Na Figura 4.15 têm-se as imagens de MEV que mostram a morfologia tipicamente facetada do filme de diamante depositado no topo da amostra de cobre com interface do compósito Cu/Diamante. Observa-se também uma rugosidade maior do que a apresentada na deposição sobre a interface de cromo.



Figura 4.15- Imagem de MEV da morfologia do filme de diamante depositado no topo da amostra de cobre com interface do compósito Cu/Diamante.

A Figura 4.16 mostra o espectro Raman do filme de diamante sobre a interface do compósito cobre e grãos de diamantes, o pico de diamante está em 1331,9 cm<sup>-1</sup> indicando uma baixa tensão no filme e o mesmo apresenta alta

luminescência e a banda em torno de 1550 cm<sup>-1</sup> indicando a presença de estruturas não-diamante no filme. Esse resultado mostra a grande eficiência desta estrutura na redução da tensão residual do filme de diamante. A maior luminescência, que aumenta consideravelmente a linha de base do espectro, se deve à deposição sobre a superfície descoberta de cobre. A inclusão de cobre na estrutura do diamante é maior devido à sua pressão de vapor relativamente alta na temperatura de deposição do diamante.



Figura 4.16 – O espectro Raman do filme de diamante sobre a interface do compósito cobre e grãos de diamantes.

Na Figura 4.17 são mostradas as imagens de MEV do filme de diamante depositado sobre a interface do compósito de cobre e grãos de diamante após o processo de refusão a laser. Observa-se uma superfície de menor rugosidade que o filme de diamante a partir da interface sem o processo de laser. Além disso, os grãos de diamantes não estão totalmente encobertos pelo filme depositado.



Figura 4.17 - Imagem de MEV da morfologia do filme de diamante depositado no topo da amostra de cobre com interface do compósito cobre e grãos de diamante após refusão a laser.

A Figura 4.18 mostra o espectro Raman na amostra de filme de diamante sobre a interface do compósito cobre e grãos de diamantes após processo de refusão a laser, tem-se um pico mais estreito em 1332,8 cm<sup>-1</sup> correspondente ao diamante cristalino e novamente uma banda larga denominada banda não diamante. Mantêm-se as mesmas características da interface sem a refusão, no entanto, observa-se uma menor fotoluminescência. Supõe-se que a menor luminescência é devido ao tratamento térmico no cobre durante o processo de refusão a laser.



Figura 4.18 - O espectro Raman do filme de diamante sobre a interface do compósito cobre e grãos de diamantes após o processo de refusão a laser.

A Figura 4.19 mostra a seção transversal da interface do filme de diamante sobre o substrato de cobre com interface do compósito de diamante e cobre sem, Figura 4.19(a), e com o processo de refusão a laser, Figura 4.19(b). Apesar das Figuras 4.19(a) e 4.19(b) estarem em escalas diferentes é possível observar que elas não demostram diferença entre o processo sem refusão a laser e com refusão a laser. Isso ocorre porque o processo de refusão a laser tem como objetivo melhorar o ancoramento dos grãos de diamante. Além disso, observa-se que o filme de diamante se encontra sem contato com a interface. O filme de diamante é depositado sobre os grãos de diamante ancorados ao cobre e não ocorre ligação química entre o filme e a interface.



Figura 4.19 – Seção transversal da Interface das amostras com filme de diamante sobre a interface do compósito de cobre e grãos de diamantes (a) e com o processo de refusão a laser (b).

O filme de diamante na interface planar de cromo apresenta uma rugosidade menor que nas outras amostras e o espectro raman indica maior tensão do filme de diamante. Entre os filmes de diamante sobre a interface do compósito de cobre e grãos de diamante, o filme após a refusão a laser apresenta menor rugosidade devido a planarização da superfície após o processo de laser. O espectro Raman mostra que o diamante é mais cristalino e com menor fotoluminescência.

## 4.3 Medições de difusividade térmica

O método de Flash de Laser, descrito por Parker *et al.* (1961) na seções 2.6.3 e 3.6, foi utilizado nas medições de difusividade térmica. Esta seção apresenta os resultados da validação deste método utilizando uma amostra de cobre, e as medições de outros seis tipos amostras.

Para a validação do método do Flash de Laser fez-se a medição de difusividade térmica de amostras de cobre puro. Na Figura 4.20 tem-se o sinal típico obtido, da temperatura em função do tempo, o pico de temperatura indica

o momento em que o feixe de laser incide sobre a amostra e a partir desse momento mede-se a variação da temperatura do lado oposto à incidência.



Figura 4.20 – a) Sinal típico e normalizado para as medições de difusividade térmica do cobre. b) ajuste da parte do sinal referente à difusão de calor para a fase oposta, com seu ajuste (aproximado pela Equação de Boltzmann).

A partir da análise dos gráficos obteve-se a difusividade do cobre puro para as amostras com o valor de 113  $\pm$  2 mm<sup>2</sup>/s. Na literatura tem-se o valor da difusividade do cobre a temperatura ambiente de 25° C de 111mm<sup>2</sup>/s. Portanto, o resultado obtido está próximo ao da literatura, validando o método do Flash de Laser usado no trabalho.

Depois de validado o método foi usado para a determinação da difusividade térmica das amostras de cobre em seis configurações diferentes, com interface planar de cromo e com o filme depositado sobre esta interface, com interface do compósito de cobre e grãos de diamante, com e sem o processo de refusão a laser, e com o filme de diamante depositado sobre estas interfaces. Em cada caso, a partir da equação de Boltzmann, têm-se os valores de x<sub>0</sub> que representa  $t_{1/2}$  na equação 2.12.

A partir da análise dos gráficos, do valor de  $x_0$  e da equação 2.12 obteve-se os cálculos das difusividades térmicas. A Tabela 4.1 mostra os valores das difusividades e suas incertezas que foram determinadas por meio do desvio padrão de três amostras de cada configuração, têm-se também as médias das espessuras de cada configuração. Observa-se que a amostra de filme de diamante com a interface a partir do compósito de Cu/Di com o processo de refusão a laser apresentou maior difusividade. A Figura 4.21 destaca os resultados das difusividades.

Amostra	Espessura da amostra (mm)	Difusividade térmica (mm²/s)	Incerteza (mm²/s)	
Cobre Puro	2,02	113	± 2	
Cobre + Cromo	2,45	100	± 3	
Filme de diamante em cobre com interface de cromo	2,50	110	± 2	
Cobre + Compósito Cu/Di	2,59	139	± 3	
Filme de diamante em cobre com interface do compósito Cu/Di	2,42	138	± 5	
Cobre + Compósito Cu/Di Processo de Refusão a Laser	2,45	129	± 2	
Filme de diamante em Cobre + Compósito Cu/Di Processo de Refusão a Laser	2,55	170	± 3	

Tabela	4.1	_	Difusividade	térmica	das	amostras	através	do	método	de	Flash	de
			Laser.									



Figura 4.21 - Resultado das medições de difusividade térmica, em mm<sup>2</sup>/s.

A amostra com filme de diamante depositado sobre a interface do compósito de cobre e grãos de diamante apresentou difusividade térmica de 170 mm<sup>2</sup>/s, esta alta difusividade foi possível devido à refusão a laser, que melhorou o ancoramento do grão de diamante no substrato de cobre.

A difusividade obtida para o compósito de cobre/diamante sem o processo de refusão a laser e após o processo de refusão foi respectivamente de  $139 \pm 3$  mm<sup>2</sup>/s e  $129 \pm 2$  mm<sup>2</sup>/s. Não é possível fazer uma comparação quantitativa equivalente com a literatura, os trabalhos encontrados têm condições diferentes, no entanto, Guillemet (2014), realizou medições da difusividade do compósito de Cu/Diamante a 70° C em amostras com diversas densidade de partículas de diamante, neste caso, obteve-se difusividade entre 110 a 153 mm<sup>2</sup>/s para densidade de grãos de diamante entre 10% a 40%, e no trabalho de Mańkowski (2014) realizou medições da difusividade do compósito de cobre/Diamante a 50° C em amostras com densidade de partículas de cobre/Diamante a 50° C em amostras com densidade de partículas de cobre/Diamante a 50° C em amostras com densidade de partículas de cobre/Diamante a 50° C em amostras com densidade de partículas de cobre/Diamante a 50° C em amostras com densidade de partículas de cobre/Diamante a 50° C em amostras com densidade de partículas de cobre/Diamante a 50° C em amostras com densidade de partículas de cobre/Diamante a 50° C em amostras com densidade de partículas de cobre/Diamante entre 22 a 60%, neste caso, obteve a difusividade entre 137 a 227 mm<sup>2</sup>/s, resultados coerentes quando comparados qualitativamente aos encontrados neste trabalho.

Os filmes de diamante obtidos sobre a interface de estrutura de incrustação estão de acordo com o encontrado na literatura nos trabalhos de Qiu (2012) e Qiu (2014), que demonstra a boa adesão do filme de diamante ao cobre a partir da interface do compósito de Cr/Diamante e Cu/Diamante. Nestes trabalhos o filme de diamante não apresenta trincas e a tensão residual do filme é baixa comparada com trabalhos de Fan (1999), Zhi-bin (2000) e Ali (2000), que empregaram a interface planar.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho explorou dois processos de se obter um material, de alta difusividade térmica, composto por Cobre e Diamante CVD. Em um dos processos, utilizou-se de uma camada de cromo eletro-depositado como interface de estrutura planar. E em outro, têm-se como interface de estrutura de inscrustação, grãos de diamante eletro-depositados sobre o cobre. Para melhorar a ancoragem dos grãos de utilizou-se do processo de Refusão a Laser (Laser Glazing) que provoca a fusão local unindo o cobre ao grão de diamante na interface.

Com a camada intermediária de cromo obteve-se filmes de diamante com boa aderência, no entanto, baixa difusividade térmica. A difusividade térmica da amostra de filme de diamante sobre o cobre a partir da interface de cromo ocorreu uma redução de cerca de 11,5% do valor da difusividade térmica do cobre. E com grãos de diamante eletro-depositados como interface obteve-se aumento da rugosidade superficial e melhor adesão entre o filme depositado e o substrato com o cobre, além de uma aumento de cerca de 22% do valor da difusividade térmica do cobre.

Os processos descritos ao longo da tese mostram diversas vantagens para a produção de revestimento de diamante em cobre para aplicações eletrônicas e térmicas. A principal vantagem é que o cobre com o diamante formam uma estrutura única que traz um impacto positivo no desenvolvimento de eficazes dissipadores de calor.

O principal resultado mostra que a deposição bem sucedida e uma boa adesão dos filmes de diamante em substratos de cobre foi obtida por um novo processo de três etapas. Galvanização do cobre e grãos de diamante de modo a formar uma camada intermediária, o tratamento à laser desta estrutura, e finalmente, a deposição de um filme de diamante CVD.

Os grãos de diamante foram profundamente embutidos no cobre pelo método refusão a laser (glazing). Este procedimento aumentou significativamente a ancoragem das partículas de diamante na interface. Estas âncoras de diamante CVD criaram locais de nucleação para a deposição de diamante, e sua alta densidade e distribuição homogênea, proporcionando boa aderência do filme e menor estresse térmico. Uma outra característica importante que diminui o estresse térmico é a alta rugosidade da superfície fundida. Os espectros Raman mostram claramente que o filme de diamante CVD tem baixo estresse térmico, mesmo o filme sendo muito aderente ao substrato.

O principal produto desenvolvido durante este trabalho é um material com difusividade térmica de 170mm<sup>2</sup>/s, portanto uma melhor de 50% do valor da difusividade térmica do cobre. Além de baixa expansão térmica, condições ideais no desenvolvimento de eficazes dissipadores de calor.

Como continuidade do trabalho têm-se as seguintes perspectivas:

Estudar o emprego do processo de refusão a laser utilizando outros compósitos que possibilite efetiva ligação entre o cobre e os grãos de diamante na interface de estrutura de incrustação.

Estudar a relação entre a adesão do filme de diamante a interface do compósito de Cu/Diamante e a rugosidade da superfície, e estudo da difusividade térmica em função da temperatura.

Desenvolver um processo para implementar o material desenvolvido como dissipador térmico em componentes eletrônicos.

100

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AGER, J. W.; DRORY, M. D. Quantitative measurement of residual biaxial stress by Raman spectroscopy in diamond grown on a Ti alloy by chemical vapor deposition. **Phys. Rev.** v. 48, p. 2601-2607, 1993.

ALI, N et al. Chromium interlayers as a tool for enhancing diamond adhesion on copper. **Diamond and Related Materials**, v. 9, n. 8, p.1464-1470, 2000.

ALI, N et al. Role of surface pre-treatment in the CVD of diamond films on copper. **Thin Solid Films**, v. 355-356, p.1783-1788, 1999.

ALLMEN M.V. Laser beam interactions with materials. physical principles and applications. New York: Springer Verlag, 1987

ANGUS, J. C. Diamond and diamond-like phases. **Diamond and Related Materials,** Elsevier, v.1, n. 1, p. 61-62, 1991.

ANGUS, J. C.; HYAMAN, C. C. Low-pressure, metastable growth of diamond and diamondlike phases. **Science**, v. 241, n. 4868, p. 913-921, 1988.

ARAI, T., BABA, T. and ONO, A., Thermographic investigation of laser falsh diffusivity measurement. **High Tempreatures – High Pessures**, 1987, 19: 269-273p.

ASHFOLD, M. N.R.; MAY, P. W.; REGO, C. A. EVERITT, N. M. Thin film diamond by chemical vapour deposition methods. **Chemical Society Reviews**, v. 23, p.21-30, 1994.

AZEVEDO, A. F. Estudo de aderência e tensões intrínsecas e extrínsecas entre filmes finos de diamante-cvd de alta pureza e de alta taxa de nucleação e ligas de titânio. Tese (Doutorado em Engenharia de materiais), Faenquil-SP, Lorena, 2004.

BACHMANN, P. K.; ENCKEVORT, W. V. Diamond deposition technologies. **Diamond And Related Materials**, v. 1, n. 10-11, p.1021-1034, 1992.

BALMER R.S., BRANDON J.R., CLEWES S.L., DHILLON H.K., DODSON J.M., FRIEL I., INGLIS P.N., MADGWICK T.D., MARKHAM M.L., MOLLART T.P., PERKINS N., SCARSBROOK G.A., TWITCHEN D.J., WHITEHEAD A.J., WILMAN J.J., WOOLLARD S.M.. Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.21, n.36, p.1-23, 2009.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods:** fundamentals and applications. New York: John Wiley, 1980. 718.

BARROS, Rita de Cássia Mendes de *et al*. Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I . Histórico, produção e caracterização. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, Mar. 2005 . Available from <a href="http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0100-40422005000200024&lng=en&nrm=iso">http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0100-40422005000200024&lng=en&nrm=iso</a>>. access on 13 DEZ. 2014. <a href="http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000200024">http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000200024</a>.

BERTHOLDO, R. Síntese e caracterização de novas formas de carbono obtidas a partir da pirólise de precursores poliméricos incorporados em vidros porosos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil 2001.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport phenomena**. 2 ed. John Wiley & Sons, 2002, 895p.

BREUSOV, O. N.; DROBISHEV V. N.; IVANCHIHINA G. E., et al. Effect of high temperature vacuum annealing on properties of detonation synthetic diamond. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ULTRA-HARD MATERIALS, 1987, Kiev. **Proceedings...** Kiev: Academy of Science, 1987. p.48–53.

BRÓDKA, A.; ZERDA, T.W.; BURIAN, A. Graphitization of small diamond cluster Molecular dynamics simulation. **Diamond & Related Materials** v.15, p.1818–1821, 2006.

BUTLER, J. E; WOODIN, R. L. Thin film diamond growth mechanisms. **Thin Film Diamond, Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering**, Elsevier, v. 342, p. 209-224, 1993.

CAMPOS, R. A. **Desenvolvimento de janelas de diamante micro e nanocristalino para aplicação em linhas de luz síncotron**. 2013. 120 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/01.30.19.05-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2013. Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DFAKJE>. Acesso em: 30 set. 2014.

ÇENGEL, Y. A. **Heat transfer:** a practical approach. 2 ed. McGraw-Hill, 2003. 932p.

CORRÊA W. L. A. **Contribuição para a síntese de diamante com dopagens de boro, nitrogênio ou enxofre.** Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, Brasil, 2004.

CRISPIM, J. **Heatsinks/Dissipadores** – características principais. Disponível em: <http://www.jose-crispim.pt/artigos/cooling/cooling\_art/02\_heatsinks.html >. Acesso em: 20 out. 2014.

CZICHOS, H.; SAITO, T.; SMITH, L. E. (Ed.). **Springer handbook of materials measurement methods**. Springer Handbooks, 2006. v. 978, 1208p.

DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., PIMENTA, M. A., EKLUND, P. C. Raman Scattering in Carbon Materials. In: PELLETIER, M. J. (ed.). **Analytical applications of raman spectroscopy**. Michigan: Blackwell Science Ltda, 1999. v.1.

DUMITRU, G.; LUSCHER, B.; KRACK, M.. Laser Processing of Hardmetals. Physical basics and applications. International **Journal of Refractory Metals and Hard Materials.** n.23, p. 278-286, 2005.

ELMER, J.W.; ALLEN, S. M. e EAGAR, T. W.; Microstructural Development during Solidification of Stainlees Steel Alloys, **Metallurgical Transactions A**, v. 20A, p.2117-2131, 1989.

EVANS, T. **Changes produced by high temperature treatment of diamond** - the properties of diamond. 2. ed. London: J.J. Thompson Phisical Laboratory, The University, Reading: Academic Press, capítulo 13, p. 403 – 24.

FAN Q F, PEREIRA E, GRACIO J. Preparation of freestanding diamond films by a two-step-growth method. **Journal of Materials Research**, v. 13, p. 2787–2790, 1998.

FAN Q H, GRACIO J, PEREIRA E. Free-standing diamond film preparation using copper substrate. **Diamond and Related Materials**, v. 6. 422–425, 1997.

FAN, Qi Hua et al. Adherent diamond coating on copper using an interlayer. **Vacuum: Surface Engineering, Surface Instrumentation & Vacuum Technology**, v. 52, p.193-198, 1999.

FAN, Qi Hua et al. Adhesion of diamond coatings on steel and copper with a titanium interlayer. **Diamond And Related Materials**, v. 8, n. 8-9, p.1549-1554, 1999.

FEDOSEEV, D. V. Summary of research on diamond growth from the gas phase in Russia. In: SPEAR, K.E.; Dismukes, J.P. (eds.). **Synthetic diamond:** emerging CVD science and technology. New York: John Wiley & Sons, 1994. p.41-56.

FU, Y., DU, H., ZHANG, S., Sputtering deposited TiNi Films: relationship among processing, stress evolution and phase transformation behaviours. **Surface and Coatings Technology**, v. 167, p. 120-128, 2001.

GAMBOA, S. A. et al. Characterization of p-CdTe obtained by CVTG tellurization of electrodeposited CdTe. **Solar Energy Material and Solar Cells**. v. 52, p. 293-299, 1998.

GOODWIN D.G. Scaling laws for diamond chemicalvapor deposition. Il atomic hydrogen transport. **Journal of Applied Physics**, v. 74, p. 6895-6906, 1993.

GRACIO, J. J. et al. Diamond growth by chemical vapour deposition. **Journal Methods**. Chemical Society Reviews. p.21-30, 1994.

GUILLEMET T. **Diamond-based heat spreaders for power electronic packaging applications**. Bordeaux I: University of Nebraska- Chemical Sciences. Universit'e Sciences et Technologies -, 2013. English

HAUBNER R; LUX B. Diamond deposition on steel substrates using intermediate layers. **Diamond & Related Materials, Elsevier,** v.15, p.9-164, 2006.

HEINKE, W. et al; Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests. **Thin Solid Films**, v. 270, p. 431-438, 1995.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. Tradução e revisão técnica Eduardo Mach Queiroz e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. 6 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos S.A., 2008, 643p.

IRAVANI, M. et al; Pre-placed laser cladding of metal matrix diamond composite on mild steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 2089-2097, 2012.

JANY C. et al. Influence of the growth parameters on the electrical properties of thin polycrystalline cvd diamond films, ELSEVIER - **Diamond and Related Materials** v.9, p.1086 – 1090, 2000.

JR, W. L. S. Active heat transfer enhancement in Integrated fan Heat Sinks. 2012. 211 p. Thesis (Doctor of Philosophy in Mechanical Enginnering) – Massachusetts Institute of Thechnology, Massachusetts, 2012.

KAMO M. Synthesis of diamond from gas phase and its properties. **The Rigaku Journal**, v.7, p. 22-27, 1990.

CHU K., et al. Thermal conductivity of SPS consolidated Cu/diamond composites with Cr-coated diamond particles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 490, p. 453–458, 2010.

KOMURA N. et al. Diamond growth on the high purity iron substrate using hotfilament cvd method. Elsevier - **Diamond & Related Materials**, v.14, p.283-287, 2005.

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

LIU X., WEI Q., ZHAI H., YU Z.. Enhancement of nucleation of diamond films deposited on copper substrate by nickel modification layer. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, p. 667–673, 1013.

LUX, B,; HAUBNER, R. Diamond substrate interactions and the adhesion of diamond coatings. **Pure & Appl. Chem.**, v. 66, n. 9, p.1783-1788, 1994.

MAILLET, H. **O laser-** princípios e técnicas de aplicação. [S.I.]: Editora Manole Ltda, 1987.

MAŃKOWSKI P.; Dominiak, A.; Domański, R.; Kruszewski, M.K.; Ciupiński, L. Thermal conductivity enhancement of copper-diamond composites by sintering with chromium additive, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 116, n. 2, pp. 881-885, 2014. DOI: 10.1007/s10973-013-3604-3, 5Y Impact Factor JCR: 1.742

MARTELLUCCI, S. Laser applications for mechanical industry. Printed in the Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1993. p. 305-314.

MAY, Paul W. Diamond thin films: a 21st-century material. **Philosophical Transactions Of The Royal Society A: Mathematical Physical & Enginnering Sciences**, v. 358, p.473-495, 2000.

MESSIER, R.; BADZIAN, A. R.; BADZIAN, T.; SPEAR, K. E.; BACHMANN, P.; ROY, P. From diamond like carbon to diamond coatings. **Thin Solid Films**, v. 153, P.1-9, 1987.

MIN, S.; BLUMM, J.; LINDEMANN, A. A new laser flash system for measurement of the thermophysical properties. **Thermochimica Acta**, n. 455, p. 46-49, 2007.

MOSTAFAVI, G. **Natural convective heat tranfer from interrupted rectangular fins.** 2012. 102 p. Dissertação (Master of Applied Science) – Simon Fraser University, Canada, 2012.

MOUSTAKAS, T. D. Growth of diamond by CVD methods and effects of process parameter. In: SPEAR, K.E.; DISMUKES, J.P. (eds.). **Synthetic diamond**: emerging CVD science and technology. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1994. p.145-92

NARAYAN, J.; GODBOLE, V. P.; MATERA, G.; SINGH, R.K. Enhancement of nucleation and adhesion of diamond films on copper, stainless steel, and silicon substrates. **Journal of Applied Physics**, v. 71, n. 2, p. 966-971, 1991.

OLIVEIRA, E. P.; SILVA, Z. E.; SILVA, C. K. F. The flash method to the measurement of the thermal properties of yogurt. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING (COBEM 2009), 20., 2009, Gramado, Brasil. Proceedings... Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas, 2009.

PADILHA, A. **Materiais de engenharia:** microestrutura e propriedades. Curitiba: Hemus, 2000. 349 p.

PARKER, W. J.; JENKINS, R. J.; BUTLER, C. P.; ABBOT, G. L. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. **Journal of Applied Physics**, v. 32, n. 9, p. 1679-1684, 1961.

PASA, A. A.; MUNFORD M. L. **Electrodeposition –** encyclopedia of chemical processing. New York: Dekker Encyclopedias, p.821-832 (2006).

POLINI r. et al. Hot filament chemical vapour deposition and wear resistance of diamond films on wc-co substrates coated using pvd-arc deposition technique. **Diamond & Related Materials,** Elsevier, v. 15, p. 1284-1291, 2006.

QIU W.Q.; HU Z.G.; LIU Z.W.; ZENG D.C.; ZHOU K.S. Preparation and characterization of diamond film on Cu substrate using Cu-diamond composite interlayer original research article **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 24, n. 3, p. 758-763, 2014.

QIU W.Q.; LIU Z.W.; HE L.X.; ZENG D.C.; MAI Y.-W. Improved interfacial adhesion between diamond film and copper substrate using a Cu(Cr)–diamond composite interlayer. **Materials Letters**, v. 81, p. 155-157, 2012.

QIU, W Q.; DASARI, A.; MAI, Y.W. Improvement in adhesion of diamond film on Cu substrate with an inlay structured interlayer. **Surface And Coatings Technology**, v. 206, n. 2-3, p. 224-227, 2011.

RALCHENKO, G. V.; ET. AL. Diamond deposition on steel with CVD tungsten intermediate layer. **Diamond and Related Materials**, v. 4, p. 754-758,1995.

READY, J. F. LIA handbook of laser materials processing. 1. ed. Laser Institute of America and Magnolia Publishing, Inc., , 2001. p.263-297.

RESENDE, L. W. et al. Multi-layer structure for chemical vapor deposition diamond on electroplated diamond tools. **Diamond And Related Materials**, v. 10, n. 3-7, p.332-336, 2001.

RYAN N.;Lumley, E. J. The Source of the Nitrogen Impurity in Electrodeposited Chromium . **J. Electrochem. Soc.**, v. 106, n. 5, p. 388-391, 1959.

SCHMIDT, I,; BENNDORF, C. Investigations concerning the role of fluorine and chlorine in the low temperature growth of diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 6, p. 964-969, 1997.

SCHNEIDER, A. Thermal conduction. In: BENTLEY, R. E (Ed.). **Handbook of temperature measurement:** temperature and humidity measurement. Springer-Verlag, 1998. v. 1. p. 163-184.

SCHUTT, E. **Thermal management and design optimization for a high power led work light.** 2014. 72 p. Dissertação (Degree Thesis of Plastic Techonology), Arcada University of Applied Sciences, Finlandia, 2014.

SHAO, W. Z.; Ivanov, V. V.; Zen, L.; Cui, Y.S.; A study on graphitization of diamond in copper-diamond composite materials. **Letters.** v. 58. p.146-149, 2003.

SILVA F.J.G. et al. A new interlayer approach for cvd diamond coating of steel substrate, Elsevier – **Diamond and Related Materials**, v.13, p.828-833, 2004.

SINGH, J. S. The constitution and microstructure of laser surface – modified metals. **Journal of Metals**, p. 8-14, 1992.

SNYDER, D.; MANDICH, N. V. Electrodeposition of chromium. In: SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. (eds). **Modern Electroplating.** Jonh Wiley & Son Inc, 1974, Cap 7. p. 205-248

SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP. Instrumental methods in electrochemistry. England: Ellis Horwood Limited, 1995. p.283-316

SPEAR, H, E.; DISMUKES, J. P. Synthetic diamond: emerging CVD science and Technology. New York: Jonh Wiley & Sons, 1994. p. 21-39, ISBN (0471-53589-3).

SPERA, H, E.; DISMUHES, J. P. Synthetic diamond: emerging CVD science and technology. **New York: Jonh Wiley & Sons**, 1994, p. 21-39, ISBN (0471-53589-3).

SPITSYN, B.V.; BOUILOV, L.L.; DERJAGUIN, B.V. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces. **Journal of Crystal Growth,** v. 52, p.219-226, 1981.

STEEN, W. M. Laser material processing. LondoN: Springer Verlag London Limited, 1991

SUNDÉN, B. Introduction to heat transfer. Wit Press, 2012. 344p.

SUNG, J. C; LIN, J. **Diamond nanotechnology syntheses and applications**. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2010, p. 63, ISBN (13 978-981-4241-41-0)

TRAVA-AIROLDI, V. J.; BARANAUSKAS, V.; CORAT, E. J. Diamond chemical vapor deposition :Emerging technology for tooling applications. **Key Engineering Materials**, v. 138, p. 195-244, 1998.

VIETZLE, E.; PHLIPPS, V.; FLASKAMP, K.; KOILDL, P. The reaction of atomic hydrogen with a-C:H and diamond films. **Surface and Coatings Technology**, v. 47, p. 156-161, 1991.

WEBSTER, J. G. **The measurement, instrumentation, and sensors handbook**. CRC Press LLC, 1999, 1500p.

YONG Tai-fa. Fabrication and thermal analysis of copper/diamond/copper thermal spreading device. **Surface & Coatings Technology**, v. 202,;: p. 1208–1213, 2007.

ZALMAN. **Products** – Coolling. Disponível em: <u>http://www.zalman.com/global/product/Product\_Read.php?Idx=469</u>. Acesso em 17 out. 2014.

ZHANG, W.; YAO Y.L. **Laser materials processing** - manufacturing enginnering handbook. MacGraw-Hill, v. 22, p.1-34, 2004.

ZHI-BIN, Ma et al. Deposition of diamond films on copper substrate. **Plasma Science And Technology**, v. 2, n. 2, p.207-212, 2000.

ZUO, D.; LI, X.F.; WANG M.; LI L.; LU W. Z. Adhesion improvement of CVD diamond film by introducing an electro-deposited interlayer original research article. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 138, n. 1–3, p. 455-457, 2003.