Caracterización de Películas de Carbón Crecidas por la Técnica CVD

TESIS

MAESTRÍA EN FÍSICA

DEPARTAMETNO DE FÍSICA Y QUÍMICA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES
2005

Caracterización de Películas de Carbón Crecidas por la Técnica CVD

Tesis

Para optar al titulo de

Magíster en Física

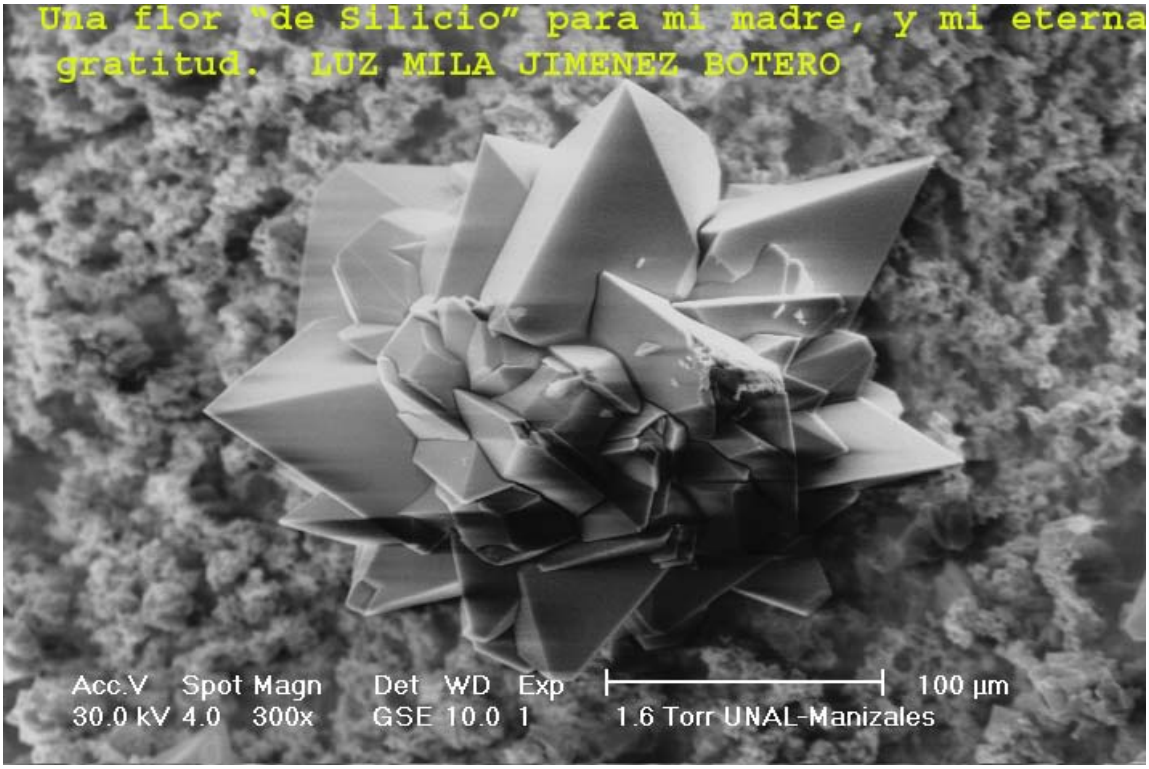
Presentada por:

Ing Químico. JOSÉ ISRAEL CÁRDENAS JIMÉNEZ

Director: Ph.D Carlos Vargas Hernández

DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES
2005

Di-s mi guía y mi gran Maestro


Una flor "de Silicio" para mi madre, y mi eterna
gratitud. LUZ MILA JIMENEZ BOTERO
Acc.V Spot Magn Det WD Exp
30.0 kV 4.0 300x GSE 10.0 1
100 µm
1.6 Torr UNAL-Manizales

AGRADECIMIENTOS

Al Doctor Carlos Vargas Hernández, por su apoyo incondicional y su excelente asesoria académica.

A la Ingeniera Maria Fanny Ocampo del “Laboratorio de Procesos Productivos“ de la Universidad Nacional Sede Manizales, la cual con su colaboración Invaluable estuvo siempre pendiente para facilitarme equipos e ideas que me permitieran avanzar.

A mis Hermanos y familiares por su apoyo incondicional.

A todas aquellas personas que, de forma permanente o esporádica me brindaron sus buenos oficios, su voz de aliento y su paciencia infinita; entre ellos tenemos: Gonzalo Duque, Liliana García, Oscar Quiceno, Dr. Ricardo Castell, Diego Arias, Hugo Ortiz, Francy N. Jiménez, José German. Hoyos, Juan J. Castro, Francisco J. Vargas, Orlando Gómez, Wayner Rivera, Dr. Pedro Prieto, Medardo Perez, Dr. Oscar Giraldo, Clara González, Alberto Mayorquin, Manuel Erazo, Francisco E. León, Jairo Agudelo, Henry Reyes, Juan G. López, Eugenio Botero.

A todas aquellas personas de la Universidad Nacional Sede Manizales que de una u otra manera me colaboraron y aun lo siguen haciendo, a todas ellos mil gracias.

RESUMEN

Se diseño y construyó un reactor de filamento caliente (HF) para producir películas de carbón, por la técnica de Deposito Químico en Fase Vapor (CVD), empleando como sustrato láminas de Silicio. El reactor se ha diseñado de tal manera que posee un sistema de refrigeración interno y otro externo como protección.

La caracterización de las películas de carbón se realizaron utilizando Difracción de Rayos x, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Espectroscopia Infrarroja por Trasformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopia de Fotoelectrones por Rayos X (XPS); El objetivo del crecimiento de estas películas es mostrar que este reactor es viable para este tipo de estructuras de carbón donde se pueden obtener las diferentes fases alotrópicas, DLC y diamante.

El análisis de las muestras de películas de carbón, mostró que bajo las condiciones de experimentación, el control del sistema de vacío y la relación CH_4 / H_2 es fundamental para obtener películas de mejor calidad cristalina. El control preciso de las etapas iniciales de crecimiento determinan las fases alotrópicas presentes en las películas de carbón. También se requiere de un filamento de punto de fusión alto un apantallamiento del mismo para que su evaporación no interfiera en el crecimiento de las películas.

En las primeras etapas del depósito se encontró la presencia de SiO_2 debido a la deficiencia del sistema de vació en la evaluación del O_2. También se observo la presencia de carburos, seguidas de una capa amorfa de DLC.

ABSTRACT

It was designed and constructed a reactor of hot filament(HF) to produce carbon films by means of chemical vapor deposition(CVD) using silicon as substrate. The reactor was designed in such a way that it has an internal cooling system and other external as a protection. The characterization of the carbon film was made using X-ray diffraction (XRD), Electronic Microscopy scanner (SEM), atomic force microscopy (AFM), infrared spectroscopy by Fourier transform(FTIR) and X-ray photoemission Spectroscopy(XPS). The purpose of growing this films is to show that it is possible to obtain in this reactor the different allotropic phases of carbon, among them DLC and diamond.

The carbon films analysis showed that under the experimental conditions, the control vacuum system and the ratio CH_4 /H_2 is fundamental to obtain films of better crystal quality. An accurate control of the first stages of the growth determined the allotropic phases in the carbon films. It is also necessary a filament with a high fusion temperature and a system to avoid that the filament vapors interfere with the film growth.

It was found that in the firs stages of the deposition the SiO_2 was observed due to the deficiency of the vacuum system to eliminate the O_2, it was also observed the presence of carbide followed by an amorphous layer (DLC).

INTRODUCCIÓN

Entre los materiales con características físico químicas ideales de dureza y conductividad, se reporta el carbón en sus diferentes formas alotrópicas (Grafito, Diamante, Carbón tipo diamante, entre otros). Los reactores para el crecimiento de estos materiales más utilizados son entre otros (Reactor de microondas, Reactor de plasma en chorro o inyección, Reactor de Filamento Caliente).

El avance de nuevas tecnologías ha requerido de materiales con propiedades especiales y las películas de carbón por sus óptimas características físico químicas son potencialmente adecuadas para estas expectativas. Entre los diversos métodos de producción de películas de carbón se destaca el Deposito Químico en fase Vapor, (CVD). Esta tecnología ha contribuido en forma sobresaliente al desarrollo de nuevos materiales, en especial en la producción de recubrimientos duros y superduros.

El Deposito Químico en fase Vapor, (CVD) para producir películas de carbón es posible gracias a la reacción química controlada que se genera cuando se aplica energía a una mezcla de hidrógeno y metano bajo condiciones adecuadas de presión y temperatura. Dicha reacción permite obtener películas de carbón en sus diferentes formas alotrópicas sobre un substrato previamente preparado. El Deposito Químico en fase de Vapor, puede realizarse utilizando diferentes tipos de reactores, y diferentes mezclas de gases, obteniendo resultados diversos. En general se conocen tres tipos de reactores; el de microondas, el de plasma de inyección o chorro y el de filamento caliente. Este último fue el que implementemos en la fabricación de películas de carbón.

CAPITULO 1

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1. FORMAS DE CARBÓN

Las fases alotrópicas como grafito, diamante y fullerenos se componen de carbón como elemento principal y es un arreglo de átomos en forma de red, que le da sus características excepcionales, esto se reafirma cuando se compara el grafito y el diamante. El carbón en estado sólido puede presentarse en forma de grafito, que es el alótropo más estable o en forma de diamante, siendo las propiedades de estas dos fases notablemente diferentes [1]Ver tabla comparativa 1.1 Las fases del carbón sólido puede ser producidas por (CVD), en su mayoría la hibridación del carbón son sp, sp^2,sp^3, [2]. El átomo de carbón, con configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$ en el estado fundamental, se convierte, por efecto de excitación externa, en $1s^2 2s^1 2p^1_x 2p^1_y 2p^1_z$, con cuatro electrones no apareados (figura 1.1) cuyos *orbítales* respectivos se hibridan para dar lugar a otros tantos orbítales sp^3 cuyos lóbulos (figura 1.2) se orientan tetraédricamente (ver figura 1.3). Los lóbulos principales de los orbítales que resultan de la hibridación, se denominan con frecuencia nubes activas, porque son ellas las que participan en la formación del enlace [3].

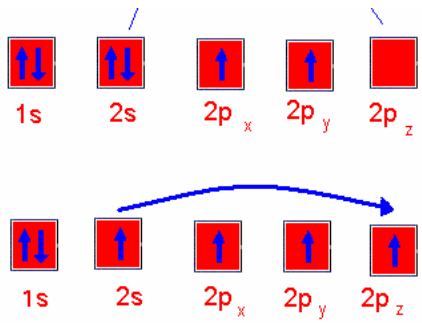


Figura 1.1 Hibridación

1.1.1. Grafito

En el grafito, dos de los cuatro átomos compartirán un enlace bivalente; el resto será Covalente; estos cuatro átomos se unen en una formación llamada trigonal que consiste en un triángulo plano equilátero el cual contiene uno de los átomos en su centro geométrico.

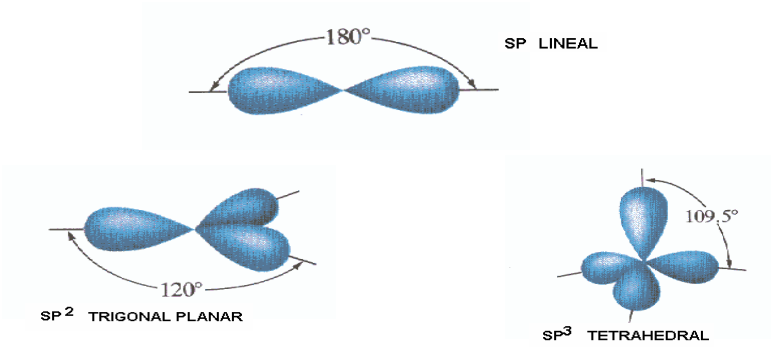


Figura 1.2 Hibridación del Carbón

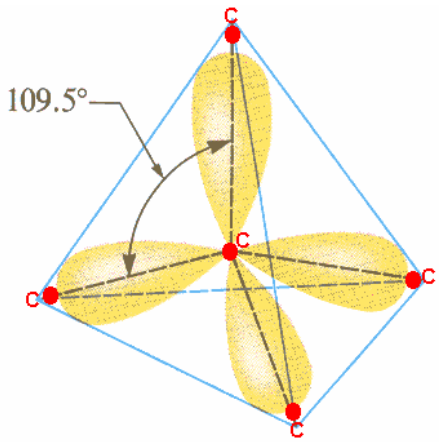


Figura 1.3 Esquema tetraédrico del Carbón

Estos triángulos elementales se unen a otros de la misma estructura conformando así una lámina plana que luce como una malla con células hexagonales. Cada una de estas láminas bidimensionales se deposita sobre otras de igual estructura escalonadamente. Todas se pueden deslizar unas sobre otras fácilmente, gracias a que están unidas sólo por fuerzas de ***Van Der Waals***. Cada lamina de grafito está entonces conformada por extensas cantidades de polígonos de carbón que se expanden en todas las direcciones [1]. El grafito (figura 1.4) posee una estructura que consta de átomos de carbón (**C**) con hibridación sp^2, ordenados en capas planares de anillos de 6 miembros. Cada átomo de **C** se encuentra en el centro de un ordenamiento plano trigonal; es el alótropo más estable a temperaturas y presiones ordinarias.

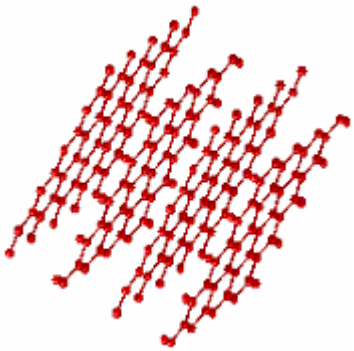


Figura 1.4 Carbono en forma de grafito

1.1.2. Fullerenos

Son conglomerados de 60 átomos los cuales se ensamblan con sistemas de 12 pentágonos regulares rodeados completamente de 20 hexágonos regulares para producir una estructura cerrada, la cual satisface las condiciones geométricas y energéticas. La configuración mínima de estos grupos de carbón es de C_{20}, con una hibridación sp^2 (figura 1.5)

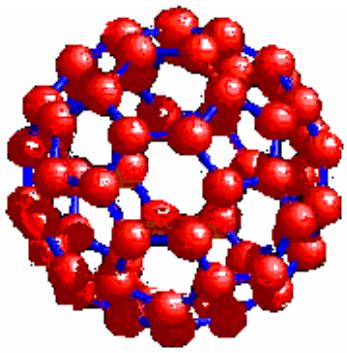


Figura 1.5 Molécula de fullereno.

La hibridación debe ser una modificación de la hibridación del sp^3 de diamante y la hibridación del sp^2 de grafito. La hibridación sp^3 o sp^2, del fullereno no es una característica constante en la molécula y depende del número de átomos de carbón presentes en ella. Este número varía de veinte para el más pequeño geométricamente (pero no factible termodinámicamente, C20), a la infinidad para grafito (qué podría ser considerado como el caso extremo de todas las posibles estructuras de fullereno).

1.1.3. Diamante

El Diamante en su estado natural es creado bajo condiciones de presión y temperaturas extremas, durante millones de años, depósitos de carbón cristalizan lentamente para formarlo [4]. El

diamante consta de una red cristalina de átomos tetraédricos de carbono con hibridación sp^3, con separación entre átomos de *1,54Å* unidos mediante enlace covalente.

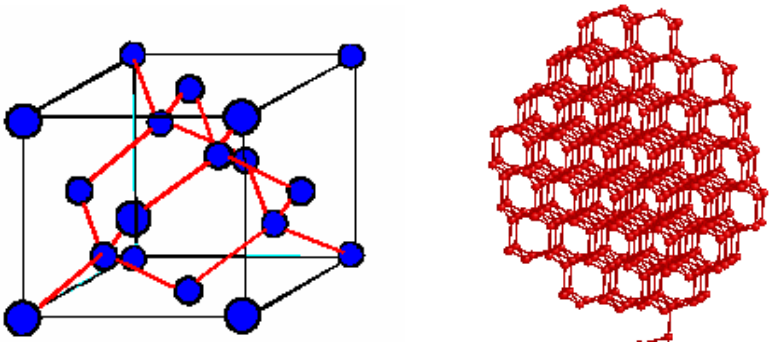


Figura 1.6 Moléculas de carbono en forma de diamante

Una fase cúbica de diamante sólo contiene carbón sp^3. Los átomos de carbón se pueden combinar con otros de su misma especie en dos formas naturales, con otros cuatro para crear diamante o con otros tres para crear grafito. Esto se debe principalmente, a que este elemento posee cuatro electrones en su última órbita con lo que puede establecer hasta cuatro enlaces covalentes. En el caso del diamante, estos cuatro enlaces están completos lo que redunda en la extrema dureza. Cada estructura de cinco átomos de carbono forma un tetraedro con cuatro ángulos de 109.5 grados entre cada enlace. Cada uno de los tetraedros se une con otros para crear una red figura1.6.

Existe una estructura tipo diamante la cual es cúbica centrada en las caras. La base primitiva la forman dos átomos idénticos situados en (0,0,0); (1/4,1/4,1/4), la estructura del diamante es una consecuencia del enlace covalente y su constante de red es 3,56 Å. El diamante también tiene una estructura hexagonal sintetizada en el laboratorio [5].

El ***Diamante*** es un material que posee unas excelentes propiedades físicas como son: bajo coeficiente de expansión térmico, baja reactividad química, bajo coeficiente de fricción, alta conductividad térmica, aislante eléctrico comparable al del teflón, transparente a los rayos ultravioleta (UV) e infrarrojos (IR). Es el más utilizado gracias a sus propiedades mecánicas para el uso de herramientas de corte y mecanizado. Tiene un alto modulo de elasticidad 1180 GPa (Carburo de Tungsteno es: 600 GPa), una alta densidad atómica lo que permite obtener una dureza alta (3,515 kg / m^2) [6] La superficie del diamante es extremadamente estable y no reactiva con el aire debido a los enlaces de carbón. Posee una baja capacidad calorífica a temperaturas (<80^{o}C), su conductividad térmica depende de la dureza, las cualidades cristalinas y la energía vibracional de los fonones. Las propiedades ópticas de más interés son el índice de

refracción y la absorción óptica a una longitud de onda y temperatura dada. Dichas propiedades en los diamantes naturales varían según la cantidad de impurezas (contenidos de nitrógeno. El bajo coeficiente de absorción y bajo índice de refracción a 10μm (2.34-2.44) es de mucha utilidad en aplicaciones, como ventanas ópticas, y en la combinación de diferentes materiales diferentes. Como semiconductor, las propiedades del diamante (exceptuando la movilidad de los electrones), son malas, debido a su valor de la brecha prohibida (5.5 eV). Otras propiedades de este material se registran en la tabla1.1

1.1.4. DLC (Carbono Tipo Diamante)

Tiene propiedades de grafito y de diamante simultáneamente, la fase DLC (Diámond Like Carbon) es un carbón amorfo. Todas estas fases son metaestables y se transforman del grafito. El DLC no es natural y fue sintetizado por primera vez en 1950[7]. Se trata de capas de carbono amorfo en las que hay una fuerte presencia de átomos con hibridación sp^3. Esto confiere a este material unas propiedades intermedias entre las del grafito y del diamante. Desde el punto de vista eléctrico se comporta como aislante y entre sus propiedades mecánicas se resalta la dureza; el DLC es un sustituto del diamante. Además puede obtenerse con mayor facilidad que este y a baja temperatura mediante técnicas de Sputtering (pulverización de un blanco) y bombardeo iónico entre otros [8]. Los recubrimientos de DLC se dividen en dos grupos. Un grupo son los recubrimientos de carbón amorfo hidrogenado, a-C:H [9].El hidrógeno en los recubrimientos puede diferir considerablemente dependiendo del método de depósito. Otro grupo son los recubrimientos de carbón amorfo, a-C [10], en estos recubrimientos generalmente el hidrógeno es tratado como impureza.

Los recubrimientos que presentan un alto contenido de enlaces sp^3 son referenciados como recubrimientos de diamante amorfo, porque su estructura es localmente tetraédrica, *diamond like*, aunque esta estructura es desordenada a largo alcance (a-C:H y a-C). Así, el DLC puede tomar varios tipos de estructuras del diamante en el rango de microcristalinos a nanocristalinos, dependiendo de la variación de las cantidades de sitios de carbón sp^2 a sp^3.

Dependiendo de las concentraciones de hidrógeno y de los enlaces sp^2 y sp^3, y de su forma estructural, las propiedades del DLC pueden diferir considerablemente. En la tabla 1.2 se presenta algunas propiedades del carbón amorfo comparadas con las propiedades del diamante y el grafito.

Sin embargo, el incremento de la dureza asociado con el alto contenido de enlaces sp^3 en la película, se debe a grandes tensiones térmicas dentro de la película, el cual puede resultar en fallas de adhesión cuando la película supera cierto valor de espesor crítico.

Tabla 1.1 Propiedades Físicas [11],[12]

Propiedades Físicas del Diamante	**Descripción (Referencia)**
Densidad	3,515 kg / m^3
Coeficiente de Expansión	8x10 $^{-7}$ (cuarzo fundido es 2,5x 10 $^{-7}$) K^{-1}
Coeficiente de Fricción	0,05-0,15, (Teflón es 0,05-0,1)
Conductividad Térmica	1,5x 10^4 W / m K (Cobre es 4.2x10^3 W /m K)
Capacidad Calorífica	6,2 kJ / kg K (Cobre es 4,2 kJ / kg K)
Estabilidad Térmica	Reacción con Oxígeno a **>** 600^0C Reacción para formar grafito en vacío > 1500^0C
Módulos de Young	1180 GPa (Carburo de Tungsteno es: 600)
Dureza	85-100 GPa (Carburo de Tungsteno es: 18)
Constante Dieléctrica	5,7 (silicio es 11,9)
Banda prohibida (Gap)	5,5 eV (silicio es 1,1 eV)
Resistividad	**>** 10^{18} Ωmh m, tipo II a, 3.4x 1O $^{-5}$ Ωmh m, tipo II b[1] (el cobre es 2x10^{-8} Ωmh m)
Movilidad de huecos Movilidad del electrón	0,16 m^2 / v s (silicio es 0,05 m^2 / V s) 0,2 m^2 / v s (silicio es 0,15 m^2 / Vs)
Propiedades Físicas del grafito a 25°C	**Descripción (Referencia)** [13]
Propiedades	Descripción
Densidad	2.26 g/cm3 (300 K, 1 atm):
Flexión	260 MPa
Compresión	480 MPa
Modulo de elasticidad (Young),	35 GPa
Dureza Vickers, HV,	230
Coef. de expansión Térmica	2.6 (20 - 200°C) m/m.K x 10-6
Conductividad Térmica	6.3 W/m-K
Resistividad Eléctrica	50 μΩ-m
Capacidad calorífica molar	8.033 - 8.635 J/mol.K
Calor de fusión	46.84 kJ/mol

[1] concentración Boro es 2x 10^{27} m $^{-3}$.

Tabla 1.2 Comparación entre el diamante, el grafito y el carbón amorfo hidrogenado y no hidrogenado.

	Diamante	**Grafito**	**a- C:H**	**a - C**
Constante de Red	a=3.567	a =2.46 c=6.71	Amorfo	Amorfo
Tipo de Enlace	sp^3	sp^2	40-80% sp^3	10-50% sp^3
Concentración de H_2 (%)	0	0	10 - 60	1
Dureza (GPa)	100	<1	5 -20	20-80

Referencias

[1]Davis, R.F,. Diamond Films and Coatings (1993)

[2] Frenklach,M., J.Appl. Phys.65,(12) (1989)

[3] www.geocities.com/athens/academy/4199/hibrid_1.htm#enproyecto

[4] Spear, K.E., J. American Ceramic Society, 72.(2) (1989)

[5] Bundy, F., et al, J. Chem. Phys., 46:437(1967)

[6]. R. F. Davis. Diamond films and coatings : development, properties, and applications

I edited by Library of Congress Catalog Card Number: 92-35011(1993)

[7] Aisenberg,S.,Chabot, et al, Appl. Phys.42, (1971)

[8] Spear, K.E., et al, J.Mater. Res. 5, 2277 (1990).

[9] Holland,L.,OJHA, et al, Thin Solid Film, 38 (1976)

[10]Geis, M.W., et al, Encyclopedia of Applied Physics,5(1992)

[11]. Geis, M. W., Encyclopedia of Applied Physics, Vol.5, Lincoln Laboratory (1993)

[12]. Ashfold, M.N.R, May, P.W., et al, Everitt, Chem. Soc .Rev, 23 (1994)

[13] Hugh 0. Pierson, Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes (1993)

CAPÍTULO 2

2. TIPOS DE REACTORES

Los reactores más utilizados en la producción de películas de carbón son:

2.1. Reactor de microondas

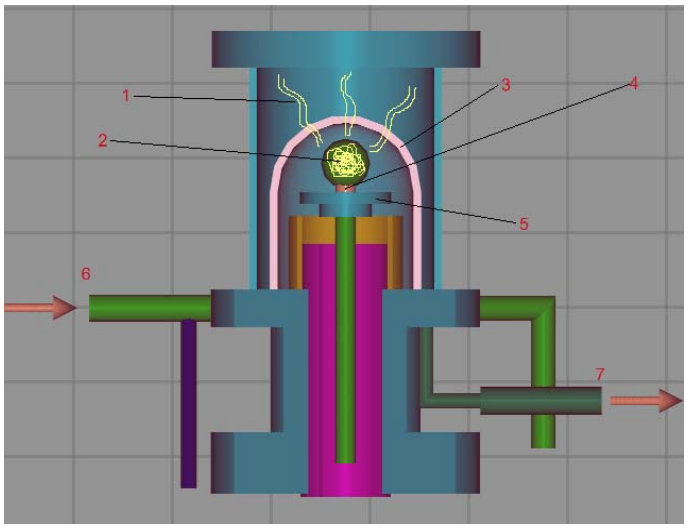


Figura 2.1 Reactor de Microondas [18]

En la figura 2.1 se muestra el esquema del reactor de MicroOndas donde se identifican las siguientes partes:

1. Radiación por microondas
2. Plasma
3. Campana de vidrio
4. Substrato
5. Porta Muestra
6. Entrada de los gases (metano e hidrógeno).
7. A la bomba

Un grupo de científicos del instituto Nacional del Japón para el desarrollo de nuevos materiales Dirigido por Smatsumoto desarrollò en 1986 el primer reactor de microondas reportado. En 1989 se encarga a un grupo de compañías para la construcción de un nuevo reactor de microondas, (figura 2.1) Se obtuvo un plasma estable y uniforme en un área relativamente grande, con la facilidad adicional de ser aplicables a procesos de baja temperatura dado el escaso calentamiento producido.

Las presiones del gas que usualmente se utilizan es de 1 a 10^2 torr (1 a 133 Pa) y la densidad del plasma está en el orden de 10^{10} partículas / cm^3.

A fin de generar el plasma, se transfiere potencia a la cámara del plasma mediante microondas a través de una guía de ondas rectangular y una ventana de cuarzo. La frecuencia de microondas es de *2,45* GHz y la potencia de salida es de 50 Kw. La cámara de plasma funciona como cavidad resonante para las microondas. Se disponen bobinas magnéticas alrededor de la cámara para excitar el plasma. La frecuencia de movimiento circular de los electrones o frecuencia ciclotrónica de los electrones se controla con el campo en las bobinas de forma tal que coincida con la frecuencia de las microondas y por efectos de la frecuencia ciclotrónica se generan valores de campo del orden de (*875* Gaus) en una región apropiada dentro de la cámara. La condición de resonancia ciclotrónica de los electrones posibilita que el plasma absorba la energía de las microondas; por consiguiente se puede obtener un plasma altamente activado a presiones de gases relativamente bajas (1.3Pa). La velocidad de depósito típica de este reactor es 1 – 10 micra / hora utilizando técnicas PACVD (Deposito Químico de Vapor Asistido por Plasma) [11].

2.2. Reactor de inyección o chorro

La división química del Centro Naval de la Armada de los Estados Unidos, en California, desarrollo un reactor *de inyección o chorro* Figura 2.2 Este equipo permite obtener grandes velocidades de recubrimiento con una buena eficiencia, algunas características son las siguientes: usa un cátodo de tungsteno y un ánodo de cobre, el control con la mezcla de gases (Ar, CH_4, H_2, O_2) debe ser máxima por el peligro de explosión, cuando entra aire al sistema [4]. La presión que se maneja en este reactor es alrededor de 30 Torr según GEIS, M. W. [2] Un ejemplo de los parámetros que se manejan son:

Tabla 2.1 Algunas Variables de Operación en el Reactor

Voltaje	24V
Corriente	140 Amp
Presión	45 - 75 Torr
Temperatura del Substrato	900^0C
Gases Utilizados	
Ar	13,1 cm^3/ min
H_2	5,4 cm^3/ min
CH_4	172- 258 cm^3/ min
O_2	10-30 cm^3/ min

Las variables de operación dependen fuertemente de las geometrías del reactor. Teniendo en cuenta algunos reportes técnicos de la literatura, diseñamos y construimos nuestro reactor para crecimiento de películas de carbón. En la figura 2.3 se ilustra un esquema típico del reactor de crecimiento y en ella se muestran las partes más importantes como son:

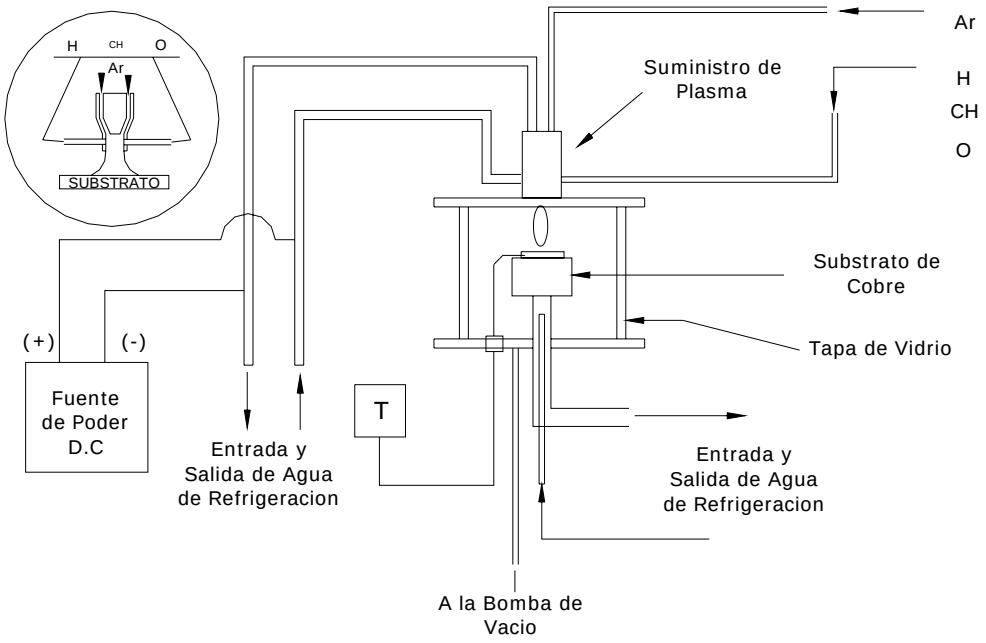


Figura 2.2 Reactor de Inyección o Chorro [2]

Algunos de los reportes para este tipo de reactor, en películas de carbón sobre substratos de silicio muestran diferentes procesos de nucleación. La nucleación en un substrato de Si rayado se reportó luego de 15 seg de crecimiento con un reactor de chorro o antorcha de Oxiacetileno [3],[4] , utilizando los datos de la tabla 2.2, se permitió obtener una velocidad de 60 a 140 micras / h[5], [6]

2.3. Reactor de Filamento Caliente

En la década de los setentas, JC Angus[7] durante la pirólisis de hidrocarburos además de la producción de hidrógeno se obtuvo diamante [7]. La disociación de H_2 usando descargas eléctricas o Hot Filament (figura 2.3), durante una reacción CVD se observaron velocidades típicas de crecimiento (0.1 –1micras /h) [8],[9]. Dicho proceso fue confirmado por investigadores soviéticos quienes usando descargas eléctricas o filamento caliente disociaban H_2 y la producción de diamante, esto fue posible con la utilización de un material refractario como el tungsteno obteniendo temperaturas de calentamiento de entre 1800 ^oC a 2300^oC. La extensa discusión que sobre investigaciones de Deposito Químico en Fase de Vapor (CVD) con filamento caliente se ha desarrollado y la calidad del diamante producido son algunas de las razones de su popularidad. Un ejemplo típico [10] con este tipo de reactor se muestra en la tabla 2.3.

Tabla 2.2 Variables de Operación utilizadas en el Reactor

Calentamiento del Filamento	1930 ^{O}C
Temperatura del Substrato	850^{O}C
Distancia Filamento Substrato	0.8 cm
CH_4 / H_2 (en Volumen)	3%
Presión total	25 Torr

Las variables de operación dependen fuertemente de las geometrías del reactor. Teniendo en cuenta algunos reportes técnicos de la literatura, diseñamos y construimos nuestro reactor para crecimiento de películas de carbón. En la figura 2.3 se ilustra un esquema típico del reactor de crecimiento y en ella se muestran las partes más importantes como son:

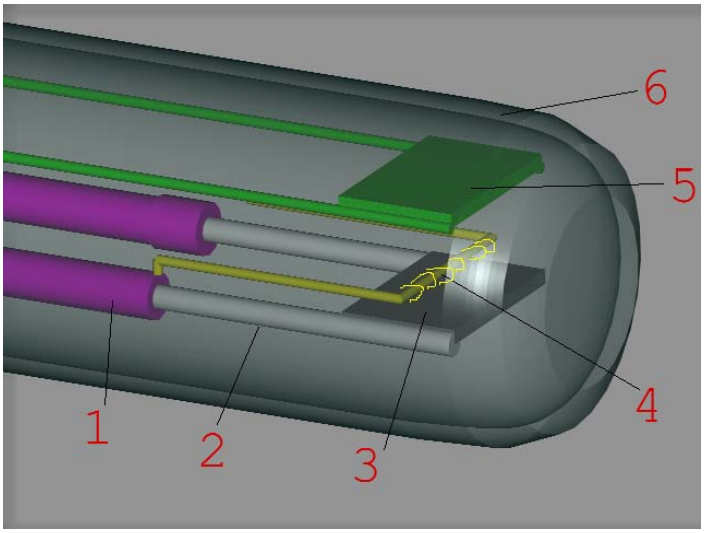


Figura 2.3 Reactor de Filamento Caliente

1. Electrodos
2. Electrodos
3. Porta muestras
4. Filamento de tungsteno
5. Ductos de gases
6. Reactor de Cuarzo

El filamento de tungsteno en espiral está en una posición intermedia entre el ducto conductor de la mezcla de gases (metano - hidrógeno) y el substrato donde se deposita finalmente las películas de carbón (figura 2.3). Dicho reactor de Cristal fue desarrollado por Thomas R. Anthony y Robert C. DeVries de la General Electric[11] . A partir de 1997 se realizaron ensayos de depósito de diamante

mediante un reactor, con cámara de cuarzo, bajo el sistema de CVD - Filamento Caliente. El mismo fue construido en cooperación entre la Universidad Nacional del Comahue y la Universidad de Río, tomando como modelo los reactores del Instituto de Química Inorgánica de la Universidad Técnica de Viena (Austria) Edumat[12]. Mediante este reactor se realizaron durante el año 1997 y 1998 experiencias relacionadas con la puesta a punto del sistema y se estudió la producción de diamante sintético teniendo en cuenta la presencia de O_2 [13]. En la tabla 2.4 se esquematiza los diferentes procesos de depósito con algunas de sus características. En la tabla 2.5 el proceso (CVD), se resumen algunas variables y algunos reactores adicionales que no fueron tratados anteriormente y que también comparten la técnica.

Tabla 2.3 Características de los Procesos de Depósito.

	Deposito Físico de Vapor (PVD)			**CVD**	**Electro plateado**	**Pulverización térmica**
	Evaporación	**Sputtering**	**PLD***			
Mecanismos de producción	Energía térmica	Transferencia de Momento	Energía térmica	Reacción Química	Depósito por solución	Plasmas
Velocidad de Deposito	Alta 750.000Å/min	Bajo	moderada	Moderada 2.500Å/min	Bajo a alto	Muy alto
Especies Depositadas	Átomos Iones	Átomos Iones	Átomos Iones	Átomos	Iones	Grupo de gotas
Refractarios Metales Hierros (substratos)	Si Si Si	Si Si Si	Si Si Si	Si Si Si	Limitado Limitado Limitado	Si Si Si
Energía de especies depositadas	Bajo 0.1 a 0.5eV	Puede ser alta 1-100eV	Bajo a alto	Puede ser alto	Puede ser alto	Puede ser alto
Calentamiento del Substrato	si	Puede o No serlo	Si	Si	No	No

PLD* : Deposito por láser Pulsado

Tabla 2.4 Sistemas de Crecimiento CVD

Método CVD	Filamento Caliente	AE CVD	DC Descarga	Jet Descarga	RF Inducción	Micro Onda	Combustión Flama
Potencia Eléctrica	0.3kw	7	1.6	9.0	60.0	1.5	-
Potencia Química	-	-	-	-	-	-	0.33
Gas % CH_4	0.96	0.5 - 2.0	2.0	0.75	1.0 -10	2.5	-
H_2 cm^3/min	4.79	5 - 6	96	1500	0 - 12000	800	-
CH_4 cm^3/min	4.64	0.23 - 1.0	2.0	80	100 -1200	20	-
C_2H_2 cm^3/min	-	-	-	-	-	-	975
O_2 cm^3/min	-	-	-	-	-	-	1025
Ar cm^3/min	-	-	-	6500	8000	-	-
Velocidad de Deposito	1.2μm/h	4.0	250	400	100	2.2	100
Area de Deposito cm^2	1.5	0.25	0.25	3.1	3.1	1.5	1
C depositado mg/hora	0.678	0.352	22	436	86 - 164	12	8.96
CCE %	0.5	1.2-4.7	37	24	0.2 - 50		0.017
Rendimiento • **Eléctrico** • **Químico**	355 -	- -	73 -	21 -	370 - 920 -	267 -	- 33
Presión (mbar)	105	53	268	250	1000	100	1000
Temperatura Superficie (^oC)	700	700 - 900	950	1000	700 - 1200	1000	1200
Substrato	Si, AlON	Si , AlON Mo,W	Si,SiC Mo,W	Mo	Mo	Si , AlON	Si, SiC Mo,W

Referencias	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]	[19]	[20]

CCE: Eficiencia en la conversión del Carbón

Referencias

[1.] Cerio, F. M, Weimer, W.A., Rev. Sci. Instrum., Vol. 63,N° 3, March (1992)

[2]. Geis, M. W., Angus, J. C., et al, Scientific American., October (1992)

[3] .Tzeng,T., Cutshaw, C., et al, Applied Physics Letters 56(2) (1990)

[4]. Tzeng, T., et al, Paper TP11 , SDIO / IST - ONR Diamond Technology Initiative Symposium, Crystal City, VA ,July 11-13,(1989)

[5.] Kurihara, K., Sasaki, K., et al, Appl. Phys. Lett. 52(6) (1988)

[6]. Ham, M and K.A.Lou, J.Vac .Sci. Technol.A8 (1990)

[7]. Angus, J.C., Electrochem. Soc, Proc., vol .PV 89 (1989)

[8]. Spitsyn, B.V., Bouilov, et al, J.Crystal Growth 52 (1981)

[9]. Anthony, T.A., et al, Mater. Res. Soc, Vol 162, (1990)

[10.] Lee, Y. H., Richard, P.D., et al, Appl. Phys. Lett. 56 (7) (1990)

[11] .Gordon Graff, Popular Science. , September (1988)

[12]. García, L. F., Procesamiento de Materiales por Plasma, Agosto (1999)

[13].Kawato, T., and Kondeo, K. Jpn, J. Appl. Phys 26 (1987)

[14]. Okoli, S., Haubner, R. and Lux, B., J. de Physique, 50(5)159-168(1989)

[15]. Sawabe, A. and Inuzuka, T., Thin Solid Films, 137:89-99 (1986)

[16]. Suzuki, K., Sawabe, A. and Inuzuka, T., Jpn. J. Appl. Phys., 29:153-157 (1990)

[17] .Ohtake, N., Mashimo, Y., Yoshikawa, M., 2nd Int. Conf. on the New Diamond Sci. and Tech., ICNDST- 2, Washington DC (Sept. 23-27,1990)

[18] . Matsumato, S., Hino, M. and Kobayashi, T., Appl. Phy. Lett. 51(10):737-739 (1987)

[19] Lindlbauer, A., Doctoral Thesis, TU-Vienna, (1992)

[20]. Hanssen, L. M., Carrington, W. A., Butler, J. E. and Snail, K. A.,Materials Letters, 7(7,8):289-292 (Dec.1 988)

CAPITULO 3

3. PROCESOS DE CRECIMIENTO

3.1. Tipos de Depósitos

3.1.3. Deposito Químico en Fase Vapor (CVD)

El Depósito Químico en Fase Vapor (CVD) consiste en la formación de una película sólida sobre alguna superficie a partir de la reacción de especies en la fase gaseosa. Esta técnica se ha extendido rápidamente a muchas aplicaciones debido a las facilidades que ofrece con respecto a:

- La síntesis y deposito de materiales con un amplio rango de condiciones estequiométricas que pueden ser ajustadas de un modo preciso.
- La versatilidad para depositar una enorme cantidad de elementos y compuestos.
- La posibilidad de lograr estructuras multicapas y gradientes de concentración de difícil implementación.

Habitualmente la temperatura necesaria para la síntesis y depósito del material es proporcionada mediante calentamiento resistivo. Ésta ha sido y continúa siendo la principal característica de los procesos CVD.

3.1.4. Deposito Físico en Fase Vapor (PVD)

El objetivo de este proceso de depósito es controlar la transferencia de átomos de una superficie a un substrato donde se forma y desarrolla el proceso atómico. Los mecanismos físicos (evaporación o colisión por impacto) por los cuales los átomos de la fase gaseosa entran en la superficie son algunos de los factores que distinguen el proceso PVD. La diferencia fundamental entre PVD y CVD está en el mecanismo para generar y transportar el vapor del material y la forma en que luego será depositado sobre el substrato. Los procesos PVD utilizan procesos físicos para obtener directamente las especies de un material denominado blanco, evaporarlas y depositarlas sobre el substrato, es decir no hacen falta reacciones químicas para sintetizarlas de algún otro compuesto gaseoso como en CVD. Este es un proceso que demanda menor temperatura que el CVD; por ello se aplica fundamentalmente a materiales que no pueden estar expuestos a altas temperaturas para no experimentar un cambio de fase inconveniente. El transporte de las especies se realiza por medios físicos, es necesario alto vacío para que el camino libre medio de los átomos (distancia

promedio que recorre una partícula entre colisión y colisión) y moléculas superen la distancia blanco – substrato y las dimensiones del reactor.

3.2. Reacción y Crecimiento de la película de carbón

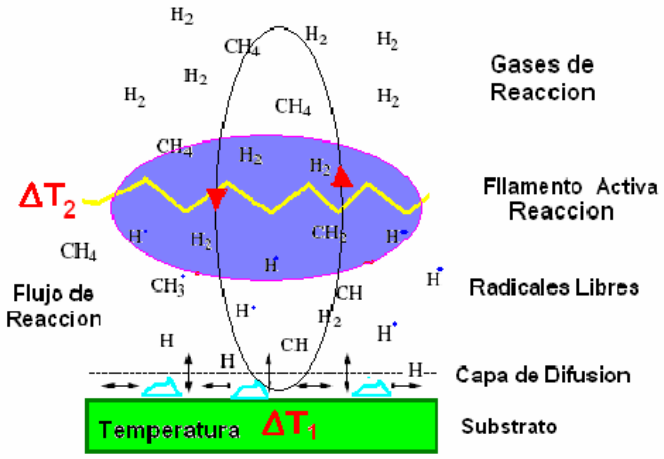


Figura 3.1 Reacción y Crecimiento de la película de carbón

Los reactantes, metano e hidrogeno, entran a una región de alta temperatura en el cual, el gas es activado por un filamento caliente o una flama de combustión. Un grupo de reacciones químicas se inician, las cuales se dan en tiempos que varían desde 10^{-9} segundos, y el tiempo de residencia del gas en el reactor (10^{-4} a 10 segundos). Las especies participantes en estas reacciones son transportadas por un flujo forzado, por difusión y convección a lo largo del reactor, eventualmente alcanzan al substrato o son evacuadas del reactor. Cerca al substrato las especies pueden difundir a través de una región de flujo estancado llamado frontera de la capa. Las reacciones químicas presentes pueden ser ventajosas o desfavorables para el crecimiento de las películas de carbón ver figura 3.1.

El crecimiento de películas de carbón presenta una serie de etapas a nivel microscópico: la llegada de átomos a la superficie, adsorción y posterior difusión superficial, nucleación, formación de nuevas capas, etc. (ver figura 3.2). Cada una de estas etapas, depende individualmente de la etapa previa y al mismo tiempo depende también de los parámetros del proceso de deposición como la velocidad de depósito, presión de los gases, temperatura, naturaleza del material depositado, etc. El conjunto de todas estas etapas determinan el modo de crecimiento y finalmente la morfología y las propiedades fisicoquímicas de la capa depositada.

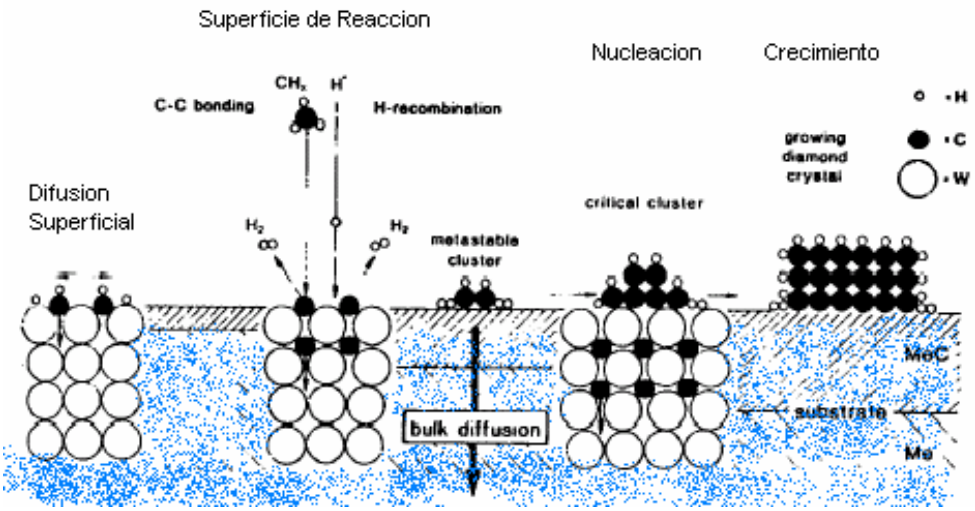


Figura 3.2 Mecanismo de Nucleación y Crecimiento [1]

3.3. Etapas de Crecimiento de Películas de Carbón

El conocimiento de las variables que afectan la morfología de las películas permite modificar los procesos y obtener películas con propiedades mejoradas [2,3,4]. Las etapas del crecimiento (figura 3.3) presentes en los procesos de CVD son: Transporte de masa a la superficie, Adsorción sobre la superficie, Difusión sobre la superficie de reacción, desorción de productos volátiles, transporte de productos hacia el flujo de gases, Nucleación y crecimiento de la película.

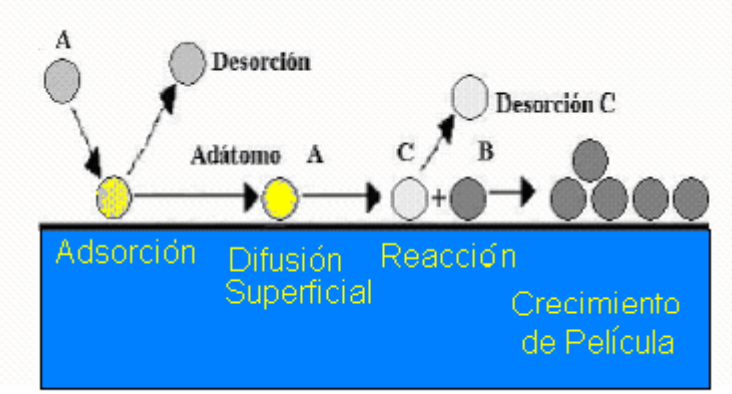


Figura 3.3 Etapas de crecimiento a partir de la fase de vapor.

3.3.1. Absorción

En la fase inicial de la formación de una película, solamente una parte de las moléculas incidentes se condensan en el substrato. Se define el coeficiente de pegado como la razón entre la masa depositada por unidad de área y unidad de tiempo. El coeficiente de ``pegado'' depende de la temperatura del substrato.

El coeficiente de acomodación α mide la interacción (intercambio de energía) de la partícula incidente con la superficie. Se pueden presentar dos casos extremos:

(α = 0), No existe interacción (reflexión especular), implica desorción

(α = 1), Interacción inelástica, con pérdida de toda energía (molécula adsorbida).

El cálculo del coeficiente de acomodación (α), esta basado en la interacción energética de la molécula y superficie, es complicada por el elevado número de variables que intervienen (polarizabilidad de la molécula, potencial de superficie, estados excitados, etc.). En primera aproximación se puede expresar el coeficiente de acomodación como la ecuación 3.1:

$$\alpha_T = \frac{E_v - E_r}{E_v - E} = \frac{T_v - T_r}{T_v - T} \qquad (3.1)$$

E_V: Energía de la molécula incidente.

E_r : Energía de la molécula desorbida antes de haberse equilibrado con el substrato.

E: Energía de la molécula desorbida después de haberse equilibrado con el substrato.

T, T_V, T_r = Temperaturas correspodientes.

Las moléculas evaporadas que llegan al substrato, en general, tienen energía cinética mucho mayor que $k_B T$, siendo T la temperatura del substrato y k_B la constante de Boltzman.

Cuando las moléculas depositadas tienen una cierta densidad en la superficie del substrato, se alcanza un estado de equilibrio en ausencia de nucleación, en el cual el flujo de las moléculas incidentes es igual al flujo del las reevaporadas.

En este estado de equilibrio la densidad N_1 de las moléculas absorbidas en el substrato es proporcional a la tasa de deposición R. E_{des} = Es la energía de activación para la desorción de una molécula adsorbida.

$$N_1 = \frac{R}{\nu} \cdot exp\left(+\frac{E_{des}}{KT}\right) \qquad (3.2)$$

3.3.2. Difusión Superficial

En los procesos de difusión, durante el tiempo de residencia, τ_r, las moléculas adsorbidas se mueven sobre la superficie, saltando de una posición a otra, con una frecuencia de salto, V_{dif}, dada por la ecuación (3.3):

$$V_{dif} = V_o \cdot exp\ (-\ Edif/kT) \qquad (3.3)$$

Siendo *Edif* la energía de activación para la difusión (*Edif* < *Eads*). Así mismo, el coeficiente de difusión, *Ddif*, para este proceso de salto individual entre dos posiciones vecinas, seda según la ecuación 3.4 [15]:

$$D_{dif} = \lambda^2 \cdot V_{dif} = \lambda^2 \cdot Vo \exp(-Edif/kT) \qquad (3.4)$$

Con λ = distancia de salto aproximadamente igual al parámetro de la red. Durante el tiempo total de difusión, t_{dif}, los átomos o moléculas recorren una cierta distancia y pueden encontrar una posición donde la energía de enlace es más elevada que en otras posiciones. La partícula quedaría entonces enlazada con la superficie, iniciando un sitio de nucleación. Estas osiciones de mayor energía de enlace suelen ser escalones, defectos, etc. en la superficie.

3.3.3. Nucleación

En la fase inicial de crecimiento aparecen los núcleos que no son más que conglomerados de las moléculas depositadas con un tamaño de unos pocos Ángstrom. Estos núcleos, en general, crecen más paralelamente a la superficie del substrato que perpendicularmente a él, lo cual es debido a la difusión de las moléculas depositadas en la superficie y a efectos de tensión superficial. El número de núcleos por unidad de área casi no aumenta por encima de un cierto valor sino que cada núcleo aumenta su tamaño hasta que empiece a tocarse con los núcleos vecinos. A partir de este estado empieza el fenómeno de ***coalescencia***. Si dos núcleos coalescen, forman una isla cuyo volumen es la suma de los volúmenes de los dos núcleos. Como consecuencia aumenta la altura ya que el volumen es proporcional al área de contacto multiplicado por la altura. Antes de coalescer los núcleos tienen una estructura cristalográfica definida, que en general, es diferente en núcleos distintos. La isla compuesta después de la coalescencia de dos núcleos recobra luego de un cierto tiempo una forma cristalográfica definida. Debido a este fenómeno de coalescencia, se despejan regiones del substrato en las cuales se pueden formar nuevos núcleos, denominados ***núcleos secundarios***. Estos pequeños núcleos secundarios se incorporan principalmente y en forma continua a islas. Cuando la separación entre las islas es de unos pocos Ángstrom se producen puentes entre ellas. Estos puentes se forman preferiblemente en lugares donde existen impurezas. Al depositarse más material, las islas se unen formando una película casi uniforme pero con canales y huecos. Durante la fase de coalescencia ocurren cambios que continúan después de la formación de una nueva isla al cambiar la forma y orientación cristalográfica de la misma. Por eso en general el tamaño de los granos (regiones de orientación definida) de la película continua, es grande en comparación con la distancia promedio entre los núcleos iniciales.

3.3.4. Crecimiento de la Película

Después de la saturación, el número de núcleos por unidad de área disminuye, así como también el área total de cubrimiento del substrato. Al tocarse dos núcleos coalescen formando una isla con área más pequeña que el área total de los dos núcleos anteriormente existentes y con una altura

mayor (por área se entiende la superficie entre el substrato y un núcleo). Los procesos de coalescencia ocurren automáticamente puesto que tienen por consecuencia una reducción en la energía debido a tensión superficial. Cada núcleo posee una estructura cristalográfica que no necesariamente es la misma para todos los núcleos y la nueva isla toma una forma cristalográfica definida la cual puede, después de algún tiempo, ser diferente a la de los núcleos componentes. Como la superficie descubierta aumenta en la fase de coalescencia, se forman núcleos secundarios entre las islas principales. Estos núcleos crecen y coalescen con islas grandes, lo cual hace crecer el área de las islas. El área total de las islas varía con el tiempo de evaporación según la figura 3.4, en la cual vemos que el área de las islas disminuye en el periodo inicial de la coalescencia (por aumento de la altura de ellas) y llega a un valor mínimo para luego aumentar si el depósito continúa.

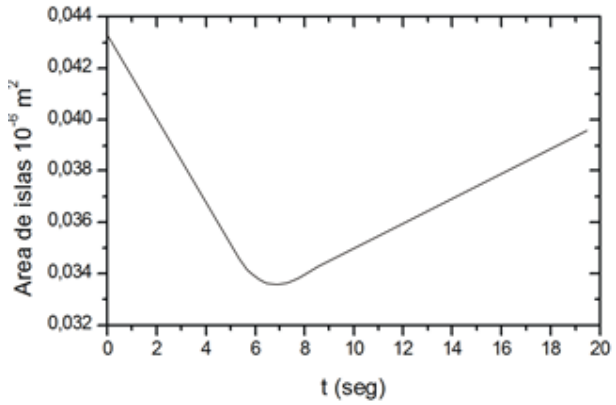


Figura 3.4 Área de islas en función del tiempo de evaporación en la fase de coalescencia[5]

En la fase de nucleación, los núcleos inicialmente adoptan diferentes orientaciones cristalográficas. Durante el crecimiento, los núcleos individuales pueden cambiar su orientación por medio de rotaciones respecto a la normal de la superficie. Al coalescer dos núcleos vecinos, con orientaciones diferentes, uno cualesquiera o ambos núcleos pueden cambiar la orientación cristalográfica dándole a la isla, en la mayoría de los casos, una orientación cristalográfica definida. El crecimiento de las islas con diferentes orientaciones cristalográficas conduce a una película policristalina con granos de diferente orientación. Sin embargo, procesos de recristalización continúan durante el crecimiento de la película, por lo menos en las primeras fases de la formación de la película, de modo que el tamaño de los granos es mucho mayor que la distancia promedio entre dos núcleos iniciales. Si las islas poseen igual orientación, se forma una película monocristalina. La realización de cualquiera de estos casos, depende de la estructura, del estado del substrato y de la tasa de depósito.

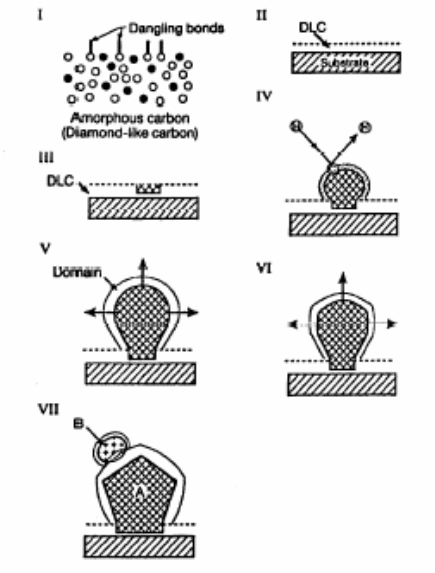


Figura 3.5 Diagrama del mecanismo del proceso de Nucleación [6]

(I) *Formación de grupos de carbón en la superficie del substrato y cambio en la estructura del enlace de* sp^1 *a* $\mathbf{sp^2}$ ***(II)*** *Conversión de enlace* $\mathbf{sp^2}$ ***a*** $\mathbf{sp^3}$ ***(III)*** *Cristalización de la fase amorfa.* ***(IV a VI)*** *crecimiento del cristal de diamante.* ***(VII)*** *Nucleación Secundaria y crecimiento de diamante* [5].

3.4. Activación del Gas

Generalmente las descargas eléctricas, microondas, filamentos calientes (HF) y combustión son usados para activar el gas. Algunos crecimientos de diamante presentan un condicionamiento de temperatura, presión y proporción de los gases precursores, los cuales son requeridos para la calidad y la estructura morfológica del depósito [7]. La química de CVD en el crecimiento de las películas de carbón es difícil de controlar por la competencia del depósito entre especies de carbón tipo $\mathbf{sp^2}$ y $\mathbf{sp^3}$. A continuación se presentan algunos aspectos a tener en cuenta con respecto al Hidrogeno y el Oxigeno en la reacción.

3.5. Efecto del hidrógeno

El hidrogeno permite la estabilización de la superficie del diamante en la fase de carbono $\mathbf{sp^3}$ e impide la reconstrucción de fase grafítica $\mathbf{sp^2}$. El hidrógeno atómico con alta reactividad evita la presencia de fases indeseables del carbono. El hidrógeno en exceso, previene la transformación de carbono $\mathbf{sp^3}$ a $\mathbf{sp^2}$, lo cual daría carbón (**C**) en forma de grafito.

$$CH_{4\,(g)} \Leftrightarrow C \text{ sólido} + 2\,H_{2\,(g)} \qquad (3.5)$$

$$C \text{ sólido} + 4\,H \Leftrightarrow CH_4 \qquad (3.6)$$

La transformación del **C** durante el proceso de CVD se lleva a cabo mediante descomposición del $\mathbf{CH_4}$.(ecuaciones 3.5 y 3.6) La hibridación del metano es $\mathbf{sp^3}$ por lo cual, durante el proceso los

hidrógenos del metano se combinan con los del medio que los rodea y con **H** (hidrógeno) provenientes de otras reacciones de metano para formar H_2 (hidrógeno molecular); simultáneamente se forman cadenas de carbonos **sp^3**, las cuales al depositarse sobre el substrato, van formando una red de diamante. Además del metano, distintos compuestos hidrocarburos (acetileno, butano, etc) han sido utilizados como fuente de carbón. Por otra parte, el hidrógeno permite remover de la superficie enlaces C_d-H creando sitios activos $C_d\bullet$, (C_d representa el carbón en la superficie del diamante) que permite la remoción de hidrógeno de la superficie para evitar reacomodos de hidrógeno en el sólido como ocurre con el Carbón Amorfo[3]

$$C_dH + H \rightarrow C_d\bullet + H_2 \qquad (3.7)$$

El átomo de hidrógeno promueve la fase gaseosa precursora del crecimiento, con la configuración sp^3 y remueve oxigeno quimiabsorbido en la superficie [11]. El exceso de hidrógeno permite formación de hidrocarburos poliaromáticos mediante hidrógeno molecular (H_2). Dichos hidrocarburos pueden ser precursores de configuraciones sp^2 no deseadas durante el crecimiento del diamante.

3.6. Efecto del Oxígeno

La adición de oxígeno a mezclas de hidrógeno e hidrocarburos puede mejorar algunas veces el crecimiento del diamante, con respecto a la calidad de los depósitos, las velocidades de depósito y la utilización de rangos de temperaturas menores en la producción del diamante. El ataque de carbón no diamantino prevee el envenenamiento de sitios activos de la superficie. Otro factor atribuido al oxígeno es la reducción de acetileno el cual se asume como precursor de carbón grafítico y carbóno amorfo. El incremento del átomo de hidrógeno para la remoción de hidrocarburos aromáticos en la fase gaseosa [8] y reduce inicialmente la eficiencia de la fracción mol del hidrocarburo;

Los radicales hidroxilos ($OH\bullet$) pueden también activar sitios de la superficie de acuerdo a la reacción (3.8).

$$C_dH + OH\bullet \rightarrow C_d\bullet + H_2O \qquad (3.8)$$

Esta reacción probablemente no es dominante sobre la reacción (3.9) de extracción de hidrógeno.

$$C_dH + H \rightarrow C_d\bullet + H_2 \qquad (3.9)$$

3.7. Efectos de la Temperatura del Substrato

A baja temperatura la formación de sitios activos es baja, porque limita la velocidad de reacción. Al disminuir la densidad de sitios activos decrece la descomposición térmica y la subsiguiente grafítización. Los carbones **sp^2** formados, son atacados por átomos de hidrógeno al incrementar la

temperatura [9]. También es importante lograr la temperatura adecuada de substrato para mejorar la movilidad de las especies.

Referencias

[1]Huimin Liu and David S. Dandy, Diamond Chemical Vapor Deposition Nucleation and Early Growth Stages

[2] 1 Hirt, J.P. and Moazed, K.L., Thin Films Physics 4. Academic Press New York (1967).

[3] Wagner, R.S. and Voorloeve, R.J.H., J. Appl Phys 43 (1971) 3948

[4] J.M. Albella, CSIC España 2002

[5] www.calima.univalle.edu.co/~gabrielr/tesis/node6.html

[6]Huimin Liu and David S. Dandy, Diamond Chemical Vapor Deposition Nucleation and Early Growth Stages

[7] Spear K.E. and J.P.Dismukes, Emerging CVD Science and Technology, (1994)

[8] Kawato,T., and Kondo, K, Jpn , J.Appl. Phys 26 , (1987)

[9]Weirmer, W.A., et al, J.Mater. Res 6, (1991)

CAPITULO 4

4. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE CRECIMIENTO

El reactor que a continuación se describe, se realizó con el objetivo de servir como una fase preliminar tendiente a optimizar las variables de operación en futuros equipos para la producción de películas de carbón.

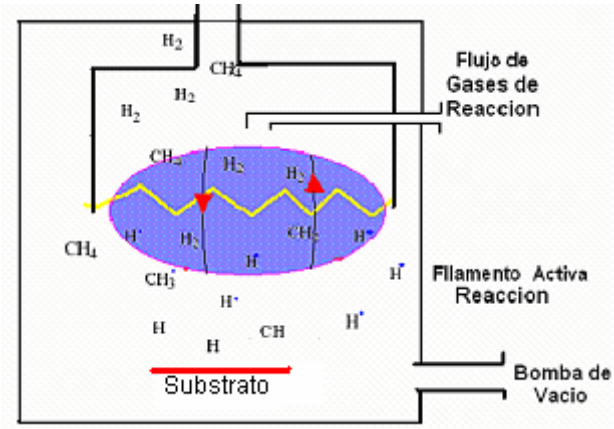


Figura 4.1 Esquema de un reactor de filamento caliente

En la figura 4.1 se ilustra el montaje esquemático de un reactor de filamento caliente. En este esquema se muestran los siguientes elementos: el filamento incandescente proporciona la energía necesaria de activación en la región de plasma donde se disocian y reaccionan las especies. Se diseño y construyó un reactor de 35 cm de longitud y 10.2 cm de diámetro en acero inoxidable [1]. Como se observa en la figura 4.2 se distinguen los elementos y líneas que comunican con equipos que se discutirán mas adelante. Las dimensiones del reactor [2] con respecto a la vista frontal, vista superior y derecha se especifican en las figuras anexas al final del trabajo, en estas figuras se observan cortes, donde se identifican las dimensiones de los electrodos, la carcasa en acero y la mirilla, también se resalta la posición de ingreso del sistema que soporta el filamento. Las unidades de los valores que se registran en las figuras están dadas en centímetros.

4.1. Sistema de Refrigeración

Las altas temperaturas que maneja el equipo en zonas muy específicas del mismo hacen que el control continuo de las temperaturas sea muy importante, para lo cual nos referiremos de manera puntual a cada una de estas zonas.

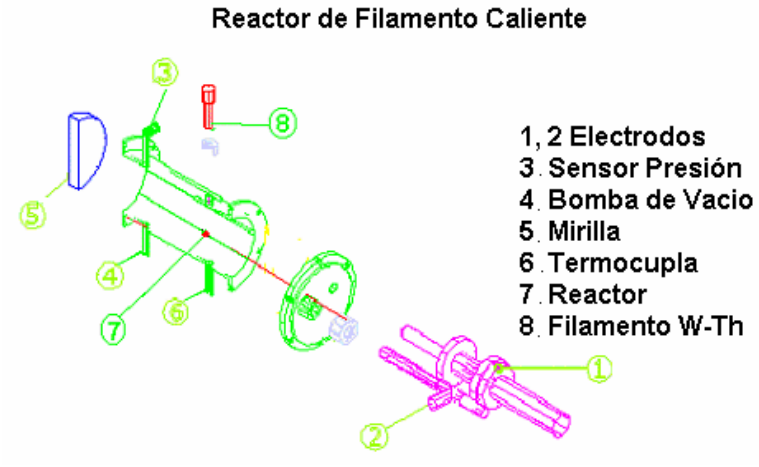


Figura 4.2 Vista Tridimensional del Reactor

4.1.1. Refrigeración externa

Para disminuir la temperatura superficial de la carcasa, con el objetivo de aumentar la vida de los sellos fue necesario la construcción de un serpentín de cobre de 0.003m (1/8 de pulgada) de diámetro, con una longitud de 25 m que está rodeando el cilindro, aislando las bridas del punto caliente, (ver figura 4.5) algunas zonas no pudieron ser cubiertas con el serpentín, por tanto se recurrió a un sistema complementario con soplador externo. Para la salida de los gases del reactor que comunican con la bomba de vacío, se construyó serpentín de cobre de 13 mm de diámetro con una longitud de 9 m, el cual es sometido a enfriamiento en un baño con etanol y un sistema de refrigeración externo de referencia (modelo Lauda IC-6 By Brinkmann Instruments) para impedir que los gases calientes que salen del reactor lleguen a la bomba de vacío (referencia Alcatel 2005 SD Pascal) y dañen los empaques, así como también para impedir que el aceite de la bomba se evapore con la consiguiente perdida de la eficiencia de la misma y sus vapores entren al reactor contaminándolo. La temperatura registrada en al baño de alcohol fue de (– 30.4 ^{O}C). En la figura 4.3 se tiene un acercamiento del reactor donde se pueden identificar algunas partes como son:

1. Refrigeración de la carcasa.
2. Electrodos del sistema con refrigeración por agua.
3. Refrigerador de inmersión y espiral de cobre con salida a la bomba de vacío.

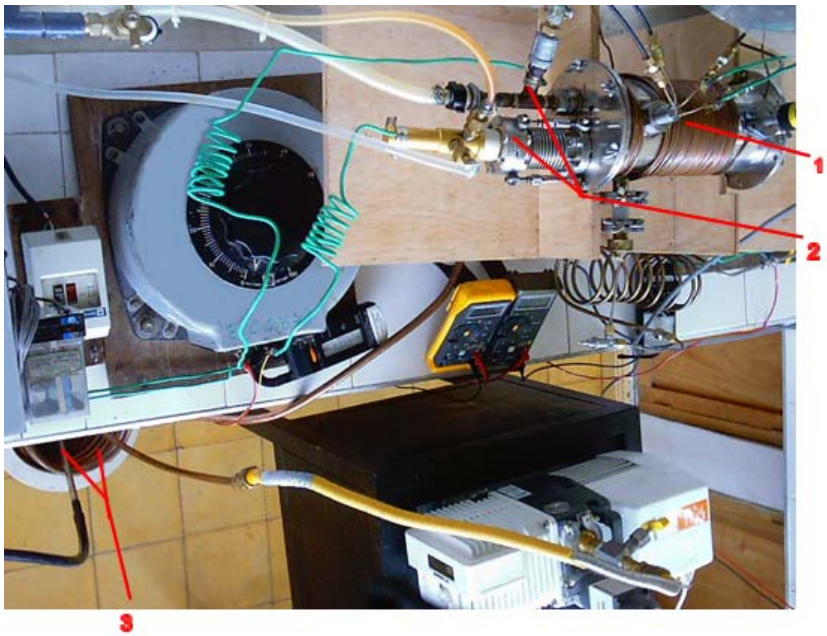


Figura 4.3 Acercamiento del reactor en vista superior

4.1.2. Refrigeración Interna

a. El primer sistema de refrigeración consta de un par de electrodos construidos con tubería de cobre de 1/8 de pulgada (0.003 m) el cual sostiene el filamento en espiral como se muestra en la figura 3.4.

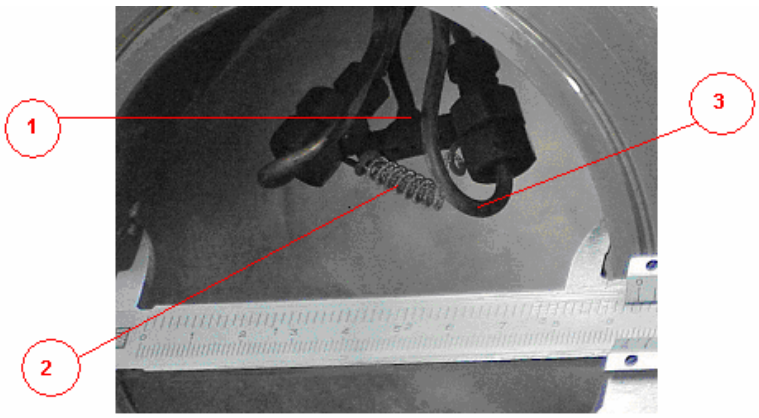


Figura 4.4 Electrodos de soporte del filamento

En la figura 4.4 se muestra el filamento incandescente de tungsteno [3],[4],[5],[6] en espiral de 0.15 mm de diámetro etiquetado como (**2**), el ducto de inyección de gas como (**1**) y uno de los electrodos que sostiene el filamento incandescente como (**3**).

b. En la figura 4.5 se observan un segundo sistema de refrigeración el cual se trata de un par de intercambiadores de calor de cobre de tubos concéntricos refrigerado con agua, etiquetados con (**1**) y (**3**), los cual también permiten el paso de la corriente eléctrica; la cual permitirá el funcionamiento del

horno. Una cerámica de 8.57cm de diámetro y 1.5 cm de espesor con un sistema de canales que le brinda acogida a una resistencia de ferroníquel de 1000 Watios de potencia máxima; con un 30% de su potencia adquiere la temperatura de 800^{0}C a 950 ^{0}C requerida por el substrato, etiquetada como (**2**)

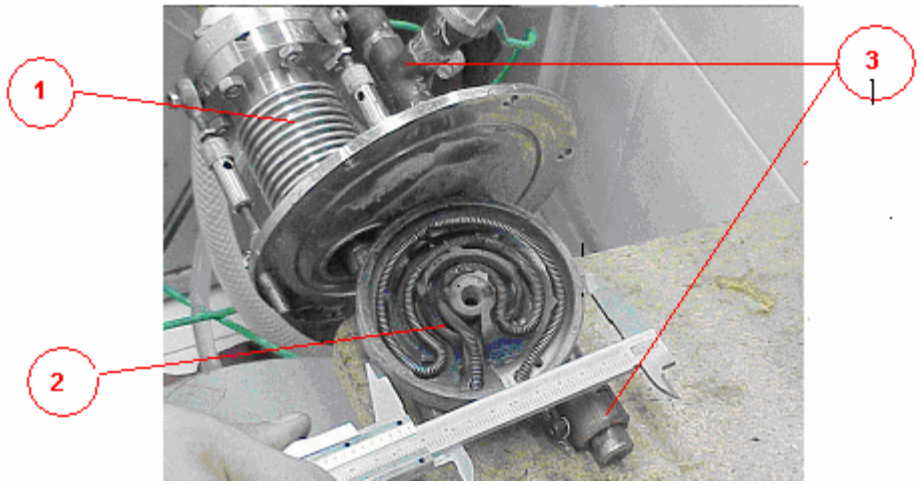


Figura 4.5 Sistema de calentamiento del Substrato

4.2. Control de temperatura y presión

El Medidor de presión (marca Pirani Gauge Serie 315 mks) capta la señal y la envía a un programa en LabView que toma el valor de la señal, a través de un puerto serial por medio de una interfaz RS-232. Por otro puerto serial es captada una señal de temperatura proveniente del pirómetro, y ambas señales son almacenadas en un archivo de texto y graficadas en cuatro secciones de la presentación en pantalla, las cuales registran el valor de la variable con respecto al tiempo, estas variables son:

1. Presión
2. Temperatura del Filamento
3. Temperatura del interior del Reactor
4. Voltaje del Filamento

La temperatura del filamento fue registrado con un pirómetro infrarrojo (referencia Omega OS524), a través de una mirilla de vidrio y con foco en el filamento caliente. En la figura 4.6 se muestra el interior del reactor, donde se resaltan cuatro literales.

a. Termocupla tipo k de inmersión

b. Horno calefactor del substrato

c. Sujetadores articulados del filamento de Tungsteno

d. Formación del plasma [7] en el proceso de reacción.

El montaje de la figura 4.4 fue modificado por varias consideraciones ya que durante el proceso de experimentación y ajuste se observo lo siguiente:

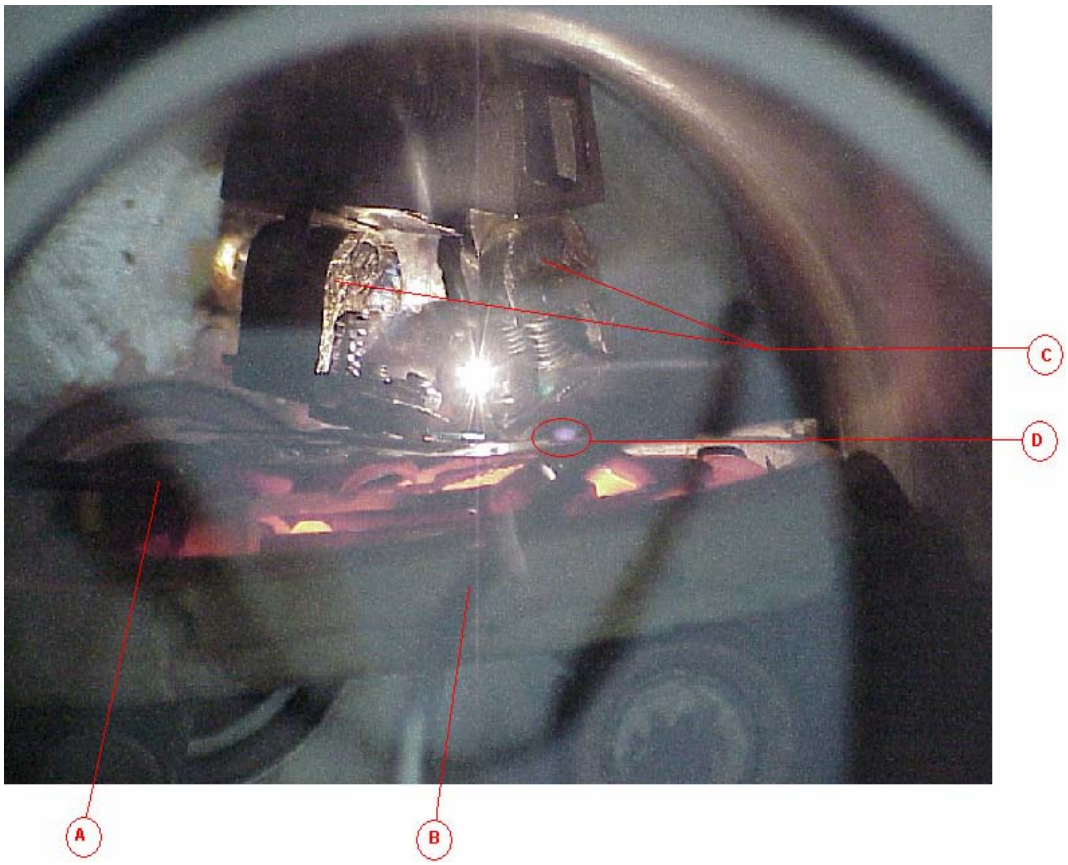


Figura 4.6 Vista Interna del equipo en Proceso

1. El agarre de los filamentos no era el adecuado, ya que con el paso del tiempo y el incremento de temperatura, el contacto por procesos de dilatación disminuía.
2. Los filamentos utilizados en primera instancia, eran obtenidos de lámparas de 1000 watios, a 120 Voltios.
3. La tubería de cobre utilizada, a pesar de tener un sistema de refrigeración adecuado, en algunas zonas presentaba reacciones indeseadas.

Por lo anterior el sistema de agarre fue modificado por mordazas en acero inoxidable; se consiguió filamento de 0.03mm de diámetro, el cual se cortaba por tramos de 20mm; el material de la tubería se cambio por acero inoxidable y se mantuvo las dimensiones existentes previamente obteniéndose el que se muestra en la figura 4.6

4.3. Sistema eléctrico

La parte eléctrica la conforma los siguientes elementos:

1. Dos transformadores variables (Volpack) de 0 - 110 voltios, los cuales permiten regular la alimentación para el filamento y el substrato.
2. Dos voltímetros CA digitales, y dos amperímetros CA digitales, los cuales permiten tener una lectura más precisa en cuanto al registro de datos, correspondiente al filamento y al substrato.
3. Dos protecciones para los transformadores variables correspondientes a 25 amperios cada una. Es de anotar que su uso era necesario ya que en los procesos experimentales se presentan situaciones que no están previstas.
4. Dos filamentos uno de tungsteno y otro de ferroníquel, de 1000 Watios de potencia máxima.

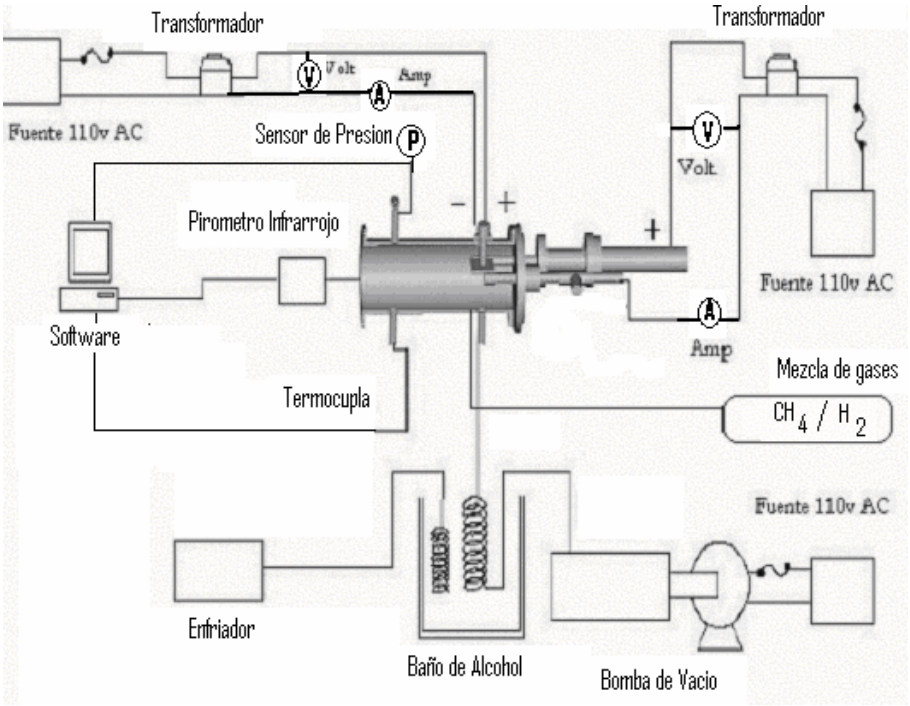


Figura 4.7 Esquema general del equipo

En esta figura se quiere representar un esquema completo del sistema desarrollado, con los diferentes elementos que intervienen para su funcionamiento. En la figura 4.8 se muestra otro perfil del equipo construido.

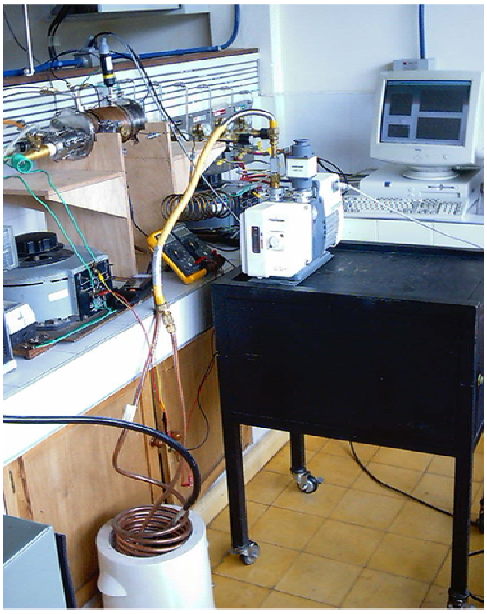


Figura 4.8 Vista global del equipo en operación con algunos de los accesorios de control

Referencias

[1] García, L. F., Procesamiento de Materiales por Plasma, Agosto (1999)

[2] Bubenzer, A., et al ,J. Appl .Phys. 54 (1983)

[3] Sawabe, A. and Inuzuka, T., Thin Solid Films 137 (1986)

[4] Yugo, S., Kimura, T., et al., *Vacuum41(4-6)* (1990)

[5] Yugo, S., Kanai, T., et al, Appl. Phys. Lett. 58 (10) (1991)

[6] Moustakas, T . D., Solid State ionics 32/33 (1989)

[7] http://www.chm.bris.ac.uk/pt/diamond/mwpecvd1.htm

CAPITULO 5

5.TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las muestras se caracterizaron cualitativa y cuantitativamente en sus aspectos morfológicos y de composición relativa, con el fin de relacionar los parámetros de crecimiento con las propiedades de las películas de carbón sobre diferentes substratos. A continuación se muestran los fundamentos básicos de las técnicas utilizadas.

5.1. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

El fundamento del AFM se basa en el comportamiento con la distancia de la sonda a la muestra y este comportamiento está gobernado por las fuerzas de Van Der Wals. El microscopio de fuerza atómica es uno de los modos del microscopio de barrido por sonda (SPM). Estos microscopios trabajan midiendo una característica local como altura, comportamiento magnético entre otros. La pequeña separación entre sonda y muestra (en el orden de resolución del instrumento) permite tomar medidas sobre un área pequeña. Para obtener una imagen, la sonda del microscopio explora sobre la muestra, mientras que mide la característica local. La imagen que resulta se asemeja a una imagen en una pantalla de televisión que consiste en muchas filas o líneas de información. Los análisis de morfología del microscopio de fuerza atómica se hacen a través de la medida de fuerzas atractivas o repulsivas entre la sonda y la muestra.

Figura 5.1 Fuerzas de interacción entre la sonda y la muestra.

En su modo de "contacto", la sonda es sostenida a menos de 100 ángstrom de la superficie, la fuerza es repulsiva, como se muestra en la figura 5.1, dicha fuerza ejerce un efecto de movimiento vertical de la sonda, el cual es detectado por un sistema láser sensible a la posición (figura 5.2); la señal de

posición es enviada hacia el sistema de barrido (escáner), para que por movimiento de este se compense la fuerza de interacción y se mantenga constante. Los desplazamientos del escáner son acoplados a un sistema que registra en pantalla el perfil superficial originado por tales interacciones, de manera que con muchas líneas de perfil superficial es construida la imagen en tres dimensiones.

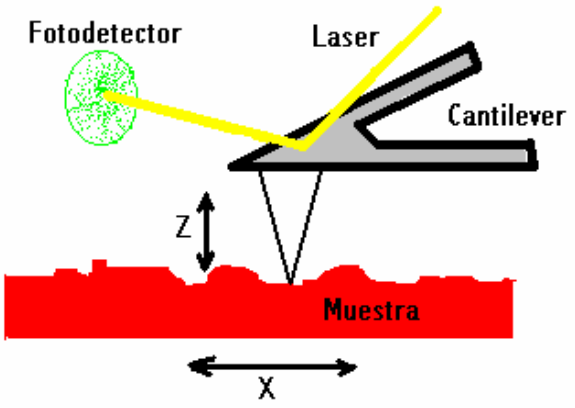


Figura 5.2 Esquema Laser AFM

En modo de no contacto, el AFM deriva imágenes morfológicas de medidas de fuerzas atractivas; la sonda no toca la muestra, pero se le aplica una señal senoidal de amplitud fija. El sistema láser para medir la posición detecta tales oscilaciones pero con perturbaciones en su amplitud, las cuales están directamente relacionadas con los rasgos morfológicos de la muestra. Sin embargo, el AFM incorpora refinamientos que le permitan alcanzar una resolución a escala atómica.

La morfología de la superficie de las muestras durante el proceso CVD fue monitoreada con mediciones AFM modo contacto y SEM.

5.2. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

La microscopia electrónica de exploración (SEM) es un método para la proyección de imagen de alta resolución de superficies. El SEM utiliza los electrones para la proyección de imagen mientras que un microscopio normal utiliza la luz visible. Las ventajas de la microscopía SEM incluyen una mayor ampliación (hasta 100,000X) y mayor profundidad del campo. Un haz electrónico incidente explora a través de la superficie la muestra, y los electrones que resultan emitidos de la muestra se recogen para formar una imagen de la superficie. La proyección de imagen se obtiene típicamente usando los electrones secundarios para la mejor resolución de características morfológicas superficiales. Los electrones retrodispersados son sensibles a la composición, se ven fuertemente influenciados por el número atómico promedio donde inciden los electrones. Los electrones secundarios son muy sensibles a la región superficial y proviene de una región cercana a la superficie. Utilizando los electrones retrodispersados y secundarios se pueden diferenciar las fases superficiales presentes. La

microscopia electrónica se aprovecha de la naturaleza ondulatoria de los electrones en movimiento. Donde la luz visible tiene longitudes de onda entre 4.000 a 7.000 ángstrom, los electrones acelerados a 10.000 KeV tienen una longitud de onda de 0,12 ángstrom. Los microscopios ópticos tienen su resolución limitada por la difracción de la luz a ampliación de cerca de 1000 aumentos. Los microscopios electrónicos, se limitan hasta ahora a las ampliaciones de alrededor 1.000.000 aumentos, debido a aberraciones esféricas y cromáticas. Las resoluciones del microscopio electrónico de exploración se limitan actualmente a alrededor 25 ángstrom. El SEM genera un haz de electrones en vacío. El haz es colimado por lentes condensadoras electromagnéticas, enfocado por una lente objetiva, y explorado a través de la superficie de la muestra por detectores electromagnéticas como se muestra en la figura 5.3.

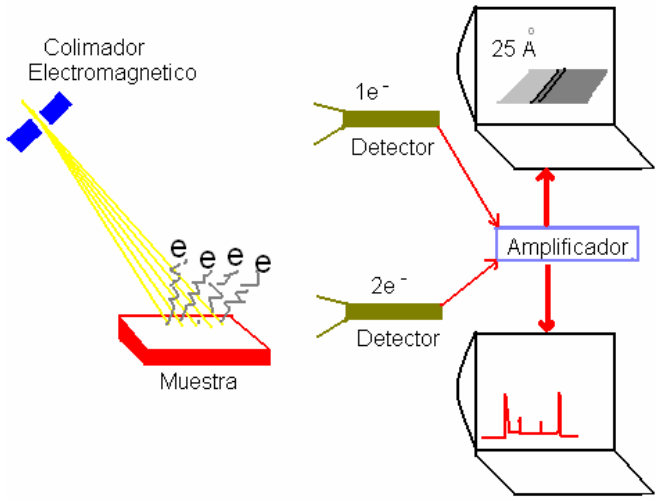


Figura 5.3 Diagrama de Microscopio Electrónico de Exploración

El método primario de la proyección de imagen está recogiendo los electrones secundarios que son emitidos por la muestra. Los electrones secundarios son detectados por un material de centelleo y amplificados por un tubo foto multiplicador. Una imagen puede formarse correlacionando la posición de la exploración de la muestra con la señal que resulta, similar a la que sería vista a través de un microscopio óptico. La iluminación y el sombreado, brinda una morfología superficial absolutamente natural.

5.3. Espectroscopia de Energía Dispersada de Rayos X (EDX)

Los microscopios electrónicos de exploración se unen a menudo con los analizadores de rayos X. Las interacciones de los electrones con la muestra generan los espectros de rayos X, que son característicos de los elementos presentes en la muestra [1],[2],[3] . La proyección de imagen utiliza los electrones de alta energía que emergen casi 180 grados de la dirección del haz que ilumina. La

producción del electrón es una función del número atómico medio de cada punto en la muestra, y de esta forma da la información de composición. Proporciona la variación elemental de la composición, así como la morfología superficial. Los electrones primarios de dispersión o retrodispersados son producidos por las interacciones elásticas entre la muestra y el haz electrónico incidente. Estos electrones de gran energía pueden escaparse mucho más profundamente que los electrones secundarios. La eficacia en la producción de electrones de dispersión secundaria es proporcional al número atómico del material de la muestra.

5.4. Difracción de Rayos X (XRD)

Las técnicas de la difracción permiten el análisis de materiales cristalinos, para los cuales es posible la determinación de fases presentes, descripción cualitativa y cuantitativa de los mismos así como, la determinación de la orientación de los cristales, tensiones residuales entre otros. Todas las técnicas de difracción se basan en el hecho de que los sólidos cristalinos se comportan como una rejilla de difracción. Así, las ondas electromagnéticas, de aproximadamente los 0.1 nm, se puede difractar por los cristales. Esta técnica se basa en la ley de Bragg la cual dice que "los rayos X incidentes sobre una muestra producirán difracción de estos" cumpliendo la ecuación (5.1), donde λ es la longitud de onda de los rayos X, para este caso en particular la longitud de onda utilizada fue de 1.5406 Å correspondiente al cobre, 2**Θ** es el ángulo de difracción, medida con respecto a los planos de difracción, ***d*** corresponde a la separación entre planos y ***n*** el orden de difracción como se muestra en la figura 5.4.

$$n\lambda = 2dsen\theta \qquad (5.1)$$

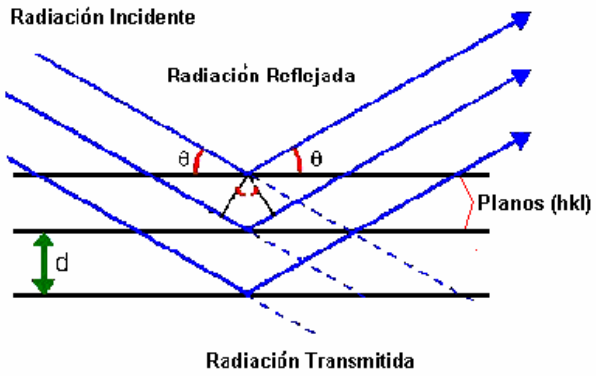


Figura 5.4 Ley de Braga

5.5. Espectroscopia Infrarroja por trasformada de Fourier (FTIR)

Los átomos de una molécula no mantienen posiciones fijas unos respecto a otros, sino que realmente vibran alrededor de una posición de equilibrio en un valor que se aproxima al promedio de la distancia

intraatómica. A temperatura ambiente las muestras se encuentran en el estado de vibración mas bajo. La absorción de luz (infrarroja) de energía apropiada permite a la molécula ”excitarse” a un segundo nivel de vibración. Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotacional. Solo en esta circunstancia, el campo eléctrico de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de los movimientos. Las vibraciones simétricas no provocan cambios en el dipolo, porque los dos átomos se mueven simultáneamente alejándose o acercándose del átomo central. En la vibración asimétrica un átomo se aleja a la vez que otro se acerca al átomo central ver figura 5.5.

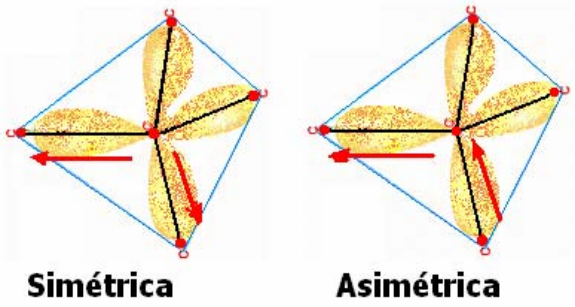


Figura 5.5 Vibraciones de Tensión

El equipo de espectroscopia infrarroja FTIR, consiste en la utilización de un interferómetro de Michelson en el que uno de los espejos es fijo y el otro móvil, como lo muestra la figura 5.6. El espectro obtenido es un interferograma en el que se representa la intensidad recolectada frente a la distancia que se ha desplazado el espejo móvil. Posteriormente se calcula la transformada de Fourier del interferograma con lo que se obtiene un espectro (número de onda Vs intensidad). El equipo hace incidir un haz infrarrojo capaz de producir vibraciones en los átomos de la red, la frecuencia de oscilación obtenida es característica de los enlaces existentes, también presenta una elevada precisión en la estimación de la longitud de onda, lo que permite la identificación cualitativa de los grupos atómicos. Los espectros fueron realizados con un equipo Infrarrojo FTIR, marca Perkin - Elmer Modelo BX-ll.

5.6. Espectroscopia de Fotoelectrones Generados por Rayos X (XPS)

Espectroscopia de Fotoelectrones Generados por Rayos X (XPS), es una técnica de análisis para determinar la composición química de superficies, su principio se basa en el *efecto fotoeléctrico* (**Fotones o cuantos** : un haz de luz consiste en pequeños paquetes de energía, la energía de un fotón es igual a una constante (**h)** multiplicada por su frecuencia, para las ondas electromagnéticas en el vacío E= hf ; h = 6.626x10-34 J.s)

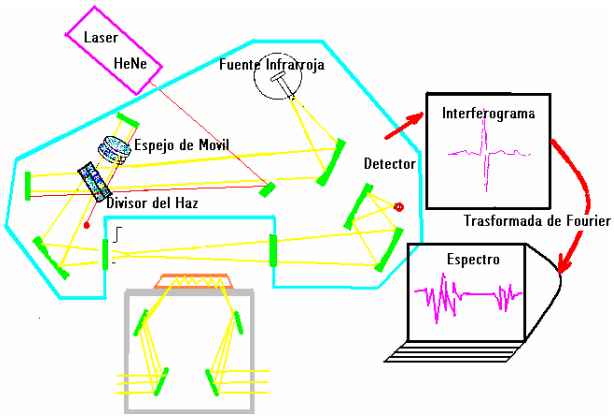


Figura 5. 6 Esquema de funcionamiento, en el equipo de Espectroscopia Infrarroja por trasformada de Fourier (FTIR)

La radiación electromagnética incidente sobre una superficie metálica, y algunos electrones cercanos a la superficie absorben la energía necesaria como para vencer la atracción de los iones positivos en el metal y escapar hacia el espacio dependiendo de la Función de Trabajo (ϕ) (cantidad mínima de energía que un electrón individual tiene que ganar para escapar de una superficie particular)). El proceso básico en espectroscopia de fotoelectrones es la absorción de un quantum de energía y la eyección de un electrón, la energía de enlace de un electrón de los átomos de la muestra esta relacionada con la energía cinética, y la energía de los electrones que escapan de la muestra que luego son detectados e identificados. La ecuación que da cuenta de este proceso es:

$$h\nu = E_B + E_K$$

Donde E_B = Energía de enlace y E_K es la energía cinética que adquiere el electrón cuando abandona el material.

Cada elemento tiene un conjunto único de energía de enlace, lo que permite identificar y determinar la concentración de los elementos en la superficie; permite identificar los estados químicos de los elementos, ya que cuando forman compuestos, sus energías de enlaces presentan variaciones debidas a diferencias en el potencial químico y la polarizabilidad de los compuestos [4]. En la figura 5.8 se presenta un esquema básico del proceso y la figura 5.7 muestra el esquema del equipo.

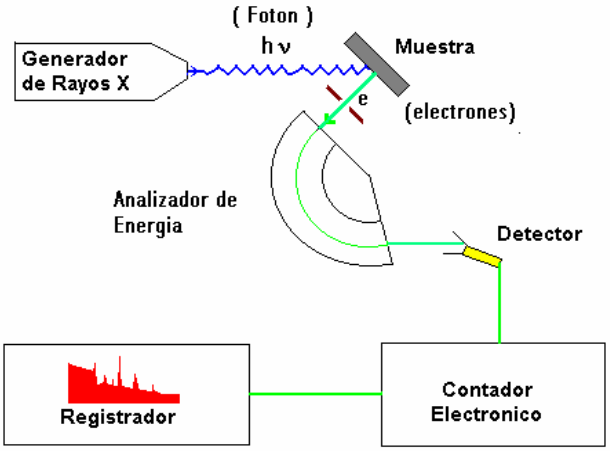


Figura 5.7 Esquema básico del aparato usado en Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (XPS) [5]

Los espectros fueron realizados con un equipo, Escalab 250 Thermo VG Scientific, con analizador hemisférico de 0.1 eV de resolución, y acoplado un sistema de erosión por iones de Ar; se uso como línea de excitación MgKα (1253.6 eV).

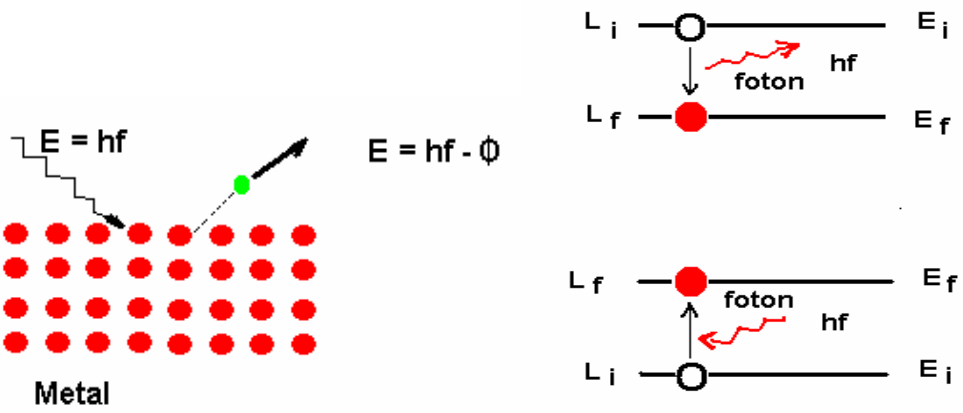


Figura 5.8 Efecto fotoeléctrico

Referencias

[1] V. K. Zworykin, J. HILLER et al, ASTM Bull. 117, 15 (1942)

[2] M. Von Ardenne, *Z.* Phys., 109, 553 (1938)

[3] M. Von Ardenne, *Z.* Techn. Phys., 19, 407 (1938)

[4] Tirado, M. L Tesis Doctoral, Universidad del Valle,(1999)

[5] C. Oviedo, Técnicas de análisis de superficies, Comisión Nacional de Energía Atómica Argentina, (1998).

CAPITULO 6

6. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1. Tratamiento de los substratos

Las muestras se sometieron a una limpieza en una solución de acetona con ultrasonido en una cuba ULTRANET 2002 (marca BUEHLER) por un tiempo de 15 minutos [1,2,3]. Una vez dentro del reactor y después de realizar vacío se procede al calentamiento del substrato, se inyecta la mezcla de gases en relación desde 0.8 a 3.5% de Metano en Hidrógeno [4,5]. Una vez alcanzada la temperatura del substrato alrededor (800 ^{o}C), se procede a encender el filamento hasta alcanzar temperaturas alrededor de 1800º C [6,7]

La temperatura durante el proceso de reacción en diferentes puntos fue monitoreada permanentemente.
Las variables de operación del sistema que se manejaron fueron:

- Mezcla de gases de reacción entre 0.8% a 3.5% para el Metano en Hidrogeno.
- Presión del reactor alrededor de 1.4 a 62 mbar durante el proceso de reacción.
- Temperatura del Substrato alrededor de 800 ^{O}C.
- Temperatura del Filamento de tungsteno alrededor de (1800) ^{O}C
- Distancia entre filamento y la muestra, de 2 mm.

En la tabla 6.1 se presenta una serie de muestras que son analizadas. Donde *Vol = Voltaje, i = Corriente, T = Temperatura.*

- Las muestras se caracterizaron por las técnicas AFM, SEM, XRD, FTIR, XPS para determinar su morfología, composición y configuración electrónica y así entender la influencia que tiene el desarrollo experimental en los resultados obtenidos. La morfología de la superficie de las muestras durante el proceso CVD fue monitoreada con mediciones AFM en modo contacto en un microscopio de barrido por sonda (SPM) de referncia Park Scientific Instrumeats modelo Auto Probe CP.
- Las imágenes SEM fueron tomadas utilizando un equipo JEOL JSM 5910 LV equipado con microsonda EDS y WDS de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.
- Los espectros de difracción de rayos x, fue llevada a cabo usando un difractómetro D8 Bruker AXS, con geometría de haces paralelos. Para permitir difracción de planos atómicos

perpendiculares a la superficie de la muestra, se ha utilizado la técnica de incidencia razante para obtener los datos. Los datos fueron obtenidos bajo condiciones de ángulo de incidencia razante de 1^o y un rango en grados (2θ) de 30^o a 80^o. En la tabla 6.2 se resumen los análisis de las muestras.

Tabla 6.1 Características de las muestras crecidas durante el proceso de reacción

Muestras	Substrato	Presión (mbar)	Tiempo (min)	Mezcla CH_4/H_2	Substrato			Filamento		
					Vol (V)	i (A)	T (^oC)	Vol (V)	i (A)	T (^oC)
A	Silicio	62	75	3.5	30.9	7.4	800	1.5	38	1800
B	Silicio	62	225	2.2	70.7	8.4	810	0.5	37	1800
C	Silicio	1.4	45	0.8	78	2.2	729	40	1	1850
D	Silicio	19	105	0.8	52	10.	850	39	3	1800
E	Silicio	32	1020	0.8	40	10.	800	40	4	1824

Tabla 6.2 Resumen de picos de difracción, y característica reportadas

Muestras	2θ										
	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	P_7	P_8	P_9	P_9	P_{10}
A	32.7		40.5	43.9	48.1	56.1		69.5		75.4	76.3
B		35.1	40.4	44.5			58.2		73.2		
C		35.6	40.1	43.9	48.2	54.3					
D					48.1	55.1	58.7				
E		35.7	40.3	43.9			58.7	70.1	74.2	75.2	
Característica	WC	W_2C	W W_2C	D	WC	Si	W	W_xC_y	W WC	D	SiC

- Los espectros (XPS) fueron realizados con un equipo, Escalab 250 Thermo VG Scientific, con analizador hemisférico de 0.1 eV de resolución, y acoplado un sistema de erosión por iones de Ar; se uso como línea de excitación MgKα (1253.6).

- El espectro infrarrojo fue realizado con un equipo FTIR, marca Perkin - Elmer Modelo BX-II. Es importante aclarar que los análisis de FTIR, XRD, XPS, AFM no se realizaron a todas las muestras, dadas dificultades de tipo administrativo que fueron imposibles de solucionar.

6.2. Resultados y Análisis

6.2.1. Análisis Morfológico y de Composición

A continuación se analizan dos grupos de muestras donde se especifican sus características morfológicas y de composición:

Un primer grupo esta conformado por las muestras A y B crecidas sobre sustratos de Silicio donde se mantiene la presión constante y se varía la relación de mezcla, la presión de trabajo es recomendada en la literatura. En la tabla 6.3 se presenta las condiciones de crecimiento propias del proceso de reacción.

Tabla 6.3 Características de las muestras crecidas durante el proceso de reacción

Muestras	Substrato	Presión (mbar)	Tiempo (min)	Mezcla CH_4/H_2	Substrato			Filamento		
					Vol (V)	i (A)	T (^oC)	Vol (V)	i (A)	T (^oC)
A	Silicio	62	75	3.5	30.9	7.4	800	1.5	38	1800
B	Silicio	62	225	2.2	70.7	8.4	810	0.5	37	1800

La Caracterización estructural y morfológica de las muestras A y B se realizó por las técnicas XRD y AFM. A continuación se muestran los espectros de difracción con su identificación estructural y dirección de planos de crecimiento respectivo. En la tabla 6.4 se resumen los análisis XRD de las muestras.

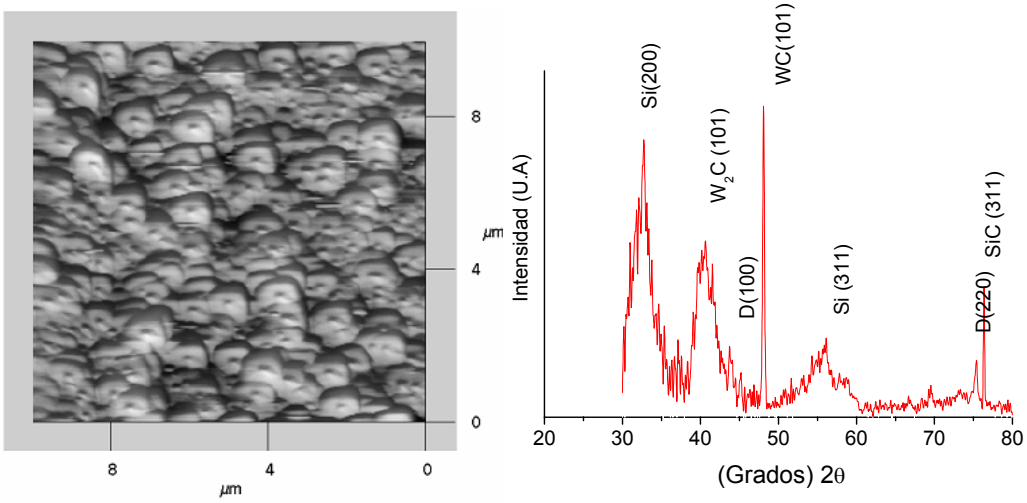


Figura 6.1 Esquema de Difracción de Rayos X e Imagen de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).Muestra A

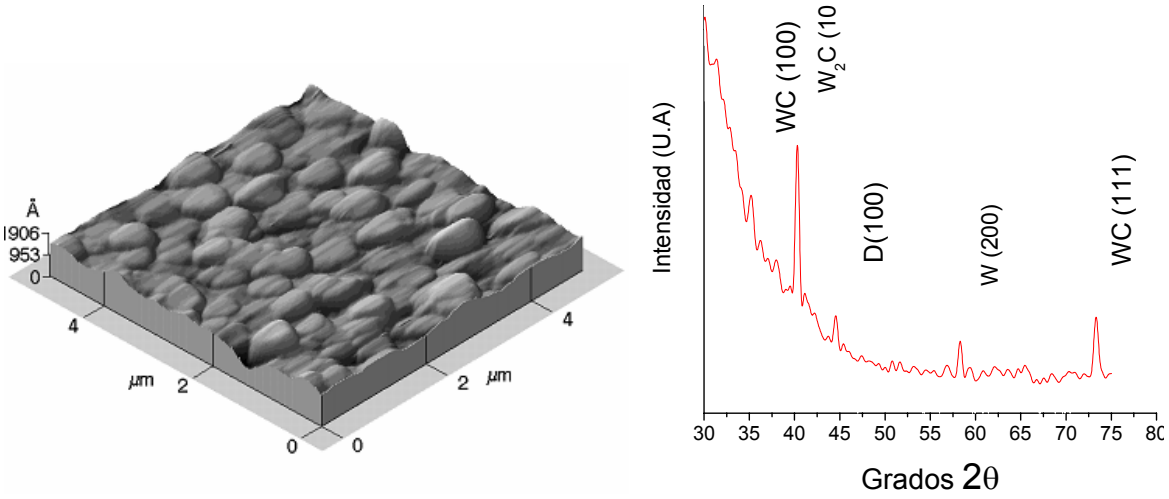


Figura 6.2 Esquema de Difracción de Rayos X e Imagen de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) Substrato de Silicio. Muestra B

Tabla 6.4 Resumen de picos de difracción, y característica reportadas

Muestras	2θ										
	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	P_7	P_8	P_9	P_9	P_{10}
A	32.7		40.5	43.9	48.1	56.1		69.5		75.4	76.3
B		35.1	40.4	44.5			58.2		73.2		
Referencia	8	1	9	10, 11	2	12	13	1	1	14, 3	15
Característica	WC	W_2C	W W_2C	D	WC	Si	W	W_xC_y	W WC	D	SiC

- De la figura 6.3 se observan diferentes mediciones con los cuales se calculó un espesor promedio de la película de carbón de 1.3 µm. El análisis EDS de la película muestra los contenidos de ***Carbón*** de 58.63%, ***Silicio*** de 9.82 % al y 30.72% de Oxígeno, como elementos de mayor presencia. El contenido de oxigeno presente es atribuido a que el sistema de vacío del rector es realizado con bomba mecánica, la cual no permite la evacuación total del oxigeno presente durante el proceso de reacción. Una alta fragilidad y poca adherencia se observo [16], lo cual es típico de un material diamantino presente en las capas de carburo de tungsteno. La estructura observada se presenta cuando la concentración de metano es alta [17].

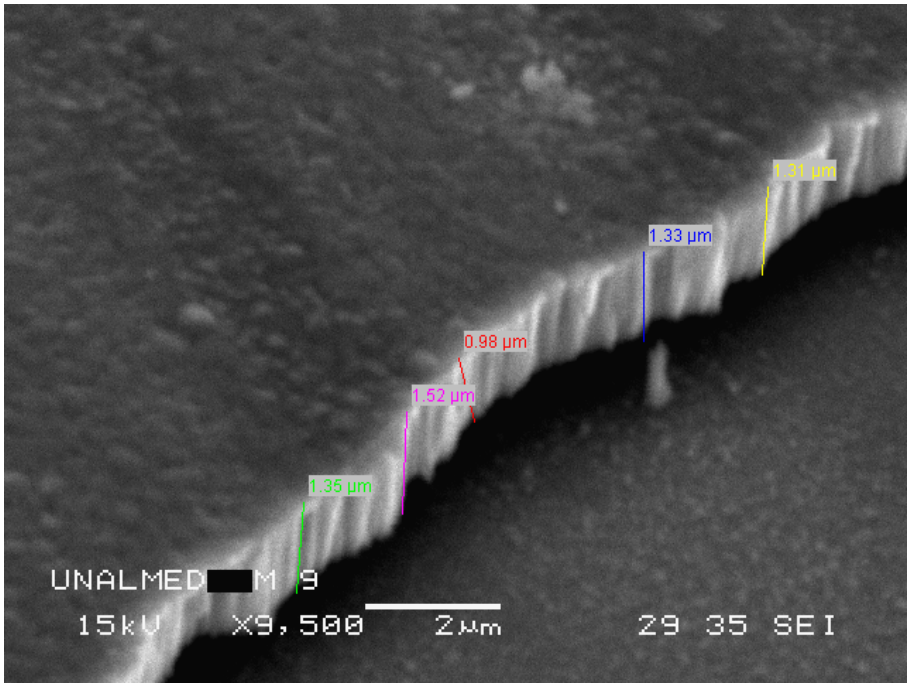


Figura 6.3 Micrografía SEM de la Película de Carbón. Muestra B

La tabla 6.5 muestra los datos de la densidad de granos primarios para las muestras A y B. El análisis de estos datos nos indica que manteniendo constante la presión de los gases de reacción, se presenta una mayor densidad de grano primario cuando hay mayor concentración de H_2 en la reacción. Cuando disminuye el número de granos primarios y se presenta un aumento en el contenido de carbón, se produce un aumento del número de granos secundarios en la película. Este análisis se ha representado de manera grafica en la figura 6.4. Lo anterior debido a que en las primeras etapas de crecimiento se favorece el deposito de carburos, posteriormente se presenta la estructura amorfa (DLC) y finalmente crecen películas ricas en carbón (fase diamante). Todo lo anterior dado que el flujo rico en H_2 remueve los elementos que se enlazan con el carbón permitiendo que se incremente los sitios activos.

Tabla 6.5 Tamaños de Grano y Densidad de Grano de las muestras especificadas

Identificación	Tamaño de Grano Primario (μ m)	Tamaño de Grano Secundario (μ m)	Densidad de Grano Primario N / (μ m)^2	Densidad de Grano Secundario N / (μ m)^2	Presión (mbar)	CH_4/H_2 % Vol
A	1.2	0.4	0.9	1.9	62	3.5
B	1.2	-	1.4	-	62	2.2

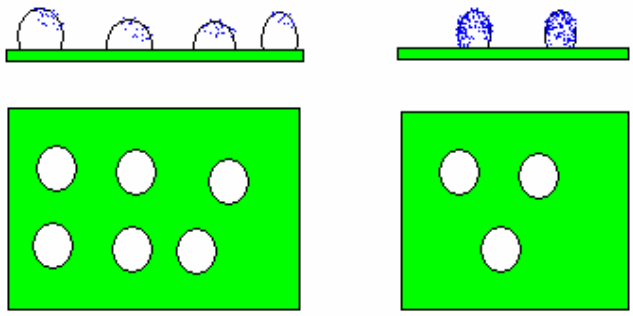


Figura 6.4 Efecto del Hidrogeno y el Metano en la densidad de grano primario y secundario

En la figura 6.5 se muestra el espectro infrarrojo en modo transmitancía donde los picos correspondientes al número de onda (2852 cm^{-1}) y (2962 cm^{-1}) corresponden a la hibridación sp^3 y el pico correspondiente al numero de onda de (2921cm^{-1}) hace referencia a la hibridación sp^2, los cuales son característicos de las estructuras diamantinas[9], [18,19,20,21,22]. De la grafica en el espectro infrarrojo se ha tomado como primera aproximación las áreas de los picos correspondientes a sp^2 y sp^3 obteniendo una relación de áreas aproximadamente de sp^3/sp^2 = 1.4 que es un indicativo de la estructura ***a-C***. La muestra presenta baja adherencia debido al desacople de red entre el Si y las especies de carbón. Esto hace que se favorezcan las dislocaciones debido al relajamiento de las tensiones.

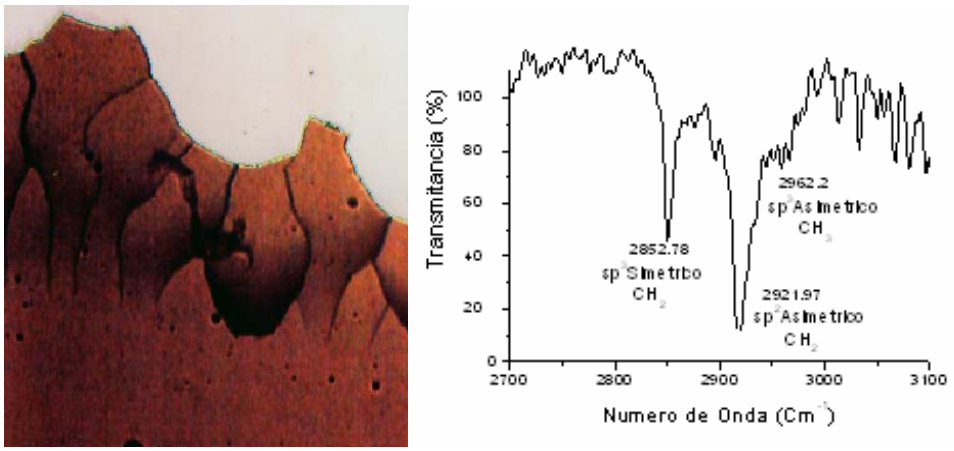


Figura 6.5 Espectro Infrarrojo e imagen de Microscopio Óptico de una película de carbón en substrato de Silicio. Muestra B

Un segundo grupo esta formado por las muestras C, D y E, en la tabla 6.6 se presenta las condiciones de crecimiento propias del proceso de reacción.

Tabla 6. 6 Características de las muestras crecidas durante el proceso de reacción

Muestras	Substrato	Presión (mbar)	Tiempo (min)	Mezcla CH_4/H_2	Substrato			Filamento		
					Vol (V)	i (A)	T (^oC)	Vol (V)	i (A)	T (^oC)
C	Silicio	1.4	45	0.8	78	2.2	729	40	1	1850
D	Silicio	19	105	0.8	52	10.	850	39	3	1800
E	Silicio	32	1020	0.8	40	10.	800	40	4	1824

La Caracterización estructural y morfológica de las muestras C, D y E se realizó por las técnicas XRD, AFM. A continuación se muestran los espectros de difracción con su identificación estructural y

dirección de planos de crecimiento respectivo. En la tabla 6.7 se resumen los análisis XRD de las muestras.

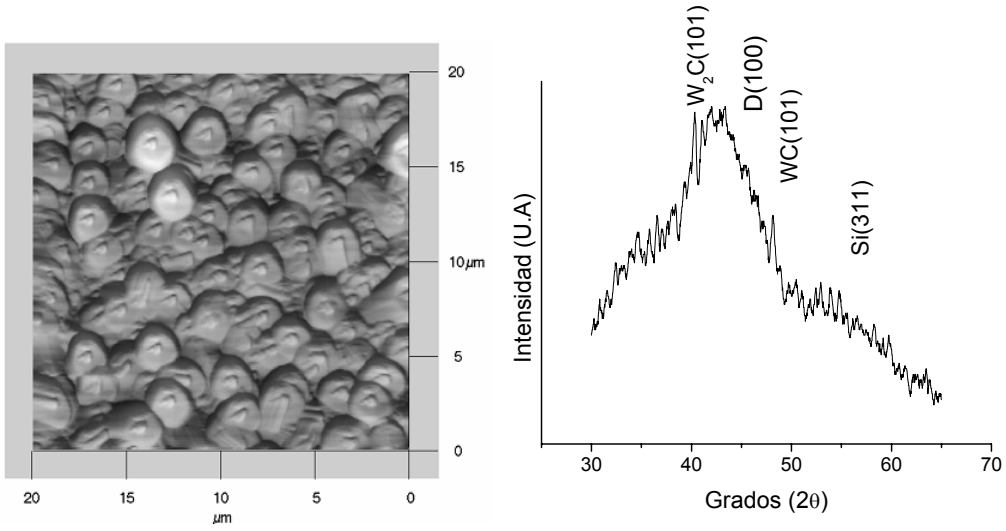


Figura 6.6 Esquema de Difracción de Rayos X e Imagen de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). Muestra C

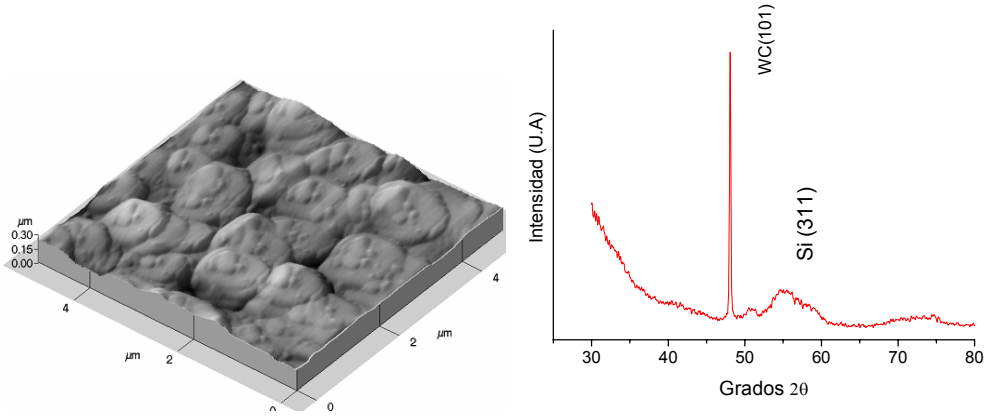


Figura 6.7 Esquema de Difracción de Rayos X e Imagen de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). Muestra D

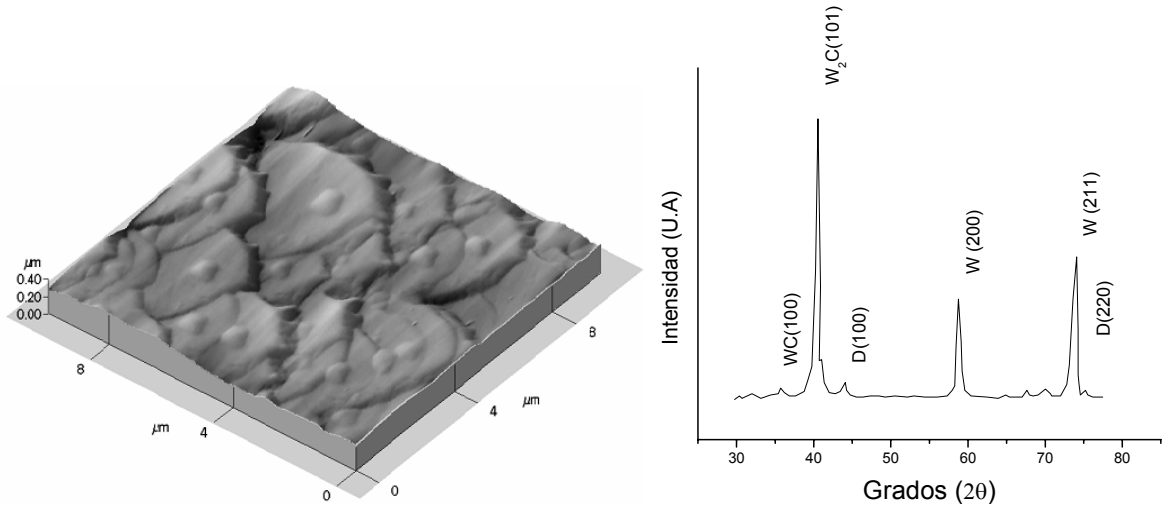


Figura 6.8 Esquema de Difracción de Rayos X e Imagen de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). Muestra E

Tabla 6.7 Resumen de picos de difracción, y característica reportadas

Muestras	**2θ**										
	P_1	**P_2**	**P_3**	**P_4**	**P_5**	**P_6**	**P_7**	**P_8**	**P_9**	**P_9**	**P_{10}**
C		35.6	40.1	43.9	48.2	54.3					
D					48.1	55.1	58.7				
E		35.7	40.3	43.9			58.7	70.1	74.2	75.2	
Referencia	23	1	24	10, 25	2	5	6	1	6	26, 3	27
Característica	WC	W_2C	W W_2C	D	WC	Si	W	W_xC_y	W WC	D	SiC

Las figura 6.6, 6.7, 6.8, muestran un espectro de difracción de rayos X donde la fase diamantina y el crecimiento del carburo están presentes simultáneamente [28],[29][30],[31]. Los picos alrededor en grados (2θ) de 44° y 75° respectivamente que corresponde a una fase diamantina [4]. Sin embargo no en todas estas muestras es clara la posición de los picos. Un corrimiento del pico de Silicio alrededor en grados (2θ) de 55^0, indica tensiones residuales producidas por la película de carbón amorfo DLC [5].

La presencia del tungsteno se da como una constante en los procesos CVD por filamento caliente, es debido a la evaporación que este presenta. Al incrementar la temperatura del filamento, se reduce la vida del mismo y adicionalmente se presenta una mayor evaporación del tungsteno [12]. En la figura 6.9 el espectro de Difracción de Rayos X etiquetado como **F,** corresponde al filamento el cual nos servirá de punto de referencia. El W_2C presente en los espectros de difracción es posible gracias a la siguiente reacción: $WC + O_2 \rightarrow W_2C + C0_2$ en presencia de calor [32]. En la figura 6.9 se nos permite

analizar por comparación algunos picos presente en las muestras, además se resaltan algunos picos de cada muestra para referirnos a ellos en la tabla 6.2

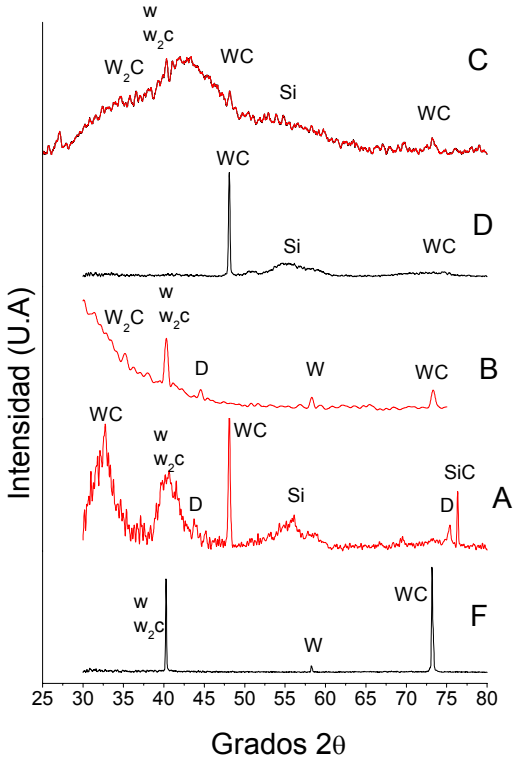


Figura 6.9 Esquema Comparativo de los espectros de de Difracción de Rayos X

De los datos de las muestras C, D y E de la tabla 6.8, considerando una relación de mezcla constante y una variación tanto del tiempo de reacción como de la presión del sistema puede observarse que: El tamaño de grano primario disminuye con el tiempo hasta un valor crítico, partir del cual empieza a aumentar (Ver figura 6.10) [33]. La densidad de grano primario disminuye a medida que aumenta el tiempo, lo cual estaría confirmando los modelos teóricos donde explican que se estaría presentando un fenómeno de coalescencia [41].

Tabla 6.8 Tamaños de Grano y Densidad de Grano de las muestras especificadas

Identificación	Tamaño de Grano Primario (μ m)	Tamaño de Grano Secundario (μ m)	Densidad de Grano Primario N / (μ m)^2	Densidad de Grano Secundario N / (μ m)^2	Presión (mbar)	CH_4/H_2 % Vol
C	2.7	0.6	0.2	0.2	1.4	0.8
D	2.5	0.8	0.9	0.6	19	0.8
E	3.9	0.8	0.1	0.2	32	0.8

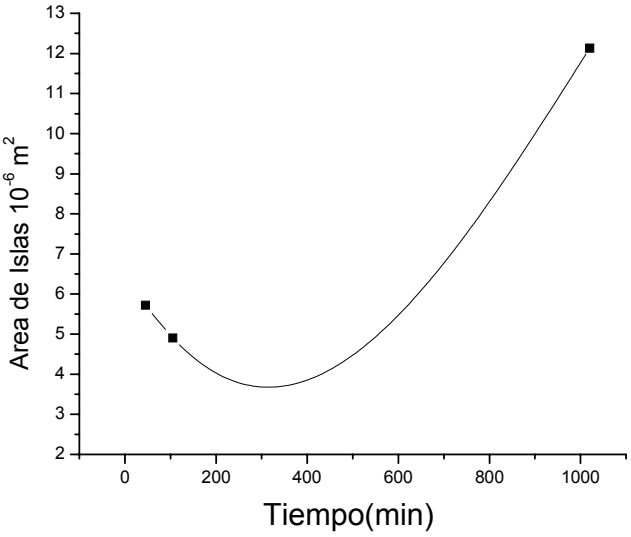


Figura 6.10 Área de islas en función del tiempo de evaporación en la fase de coalescencia

Donde el área calculada de las islas se ha tomado como primera aproximación, considerando al área de los granos primarios de las imágenes AFM y manteniendo constante la relación de gases.

En la figura 6.11 se ha graficado la Presión Vs Tamaño de Grano Secundario de todas las muestras con ayuda del programa Statgraphics 4, con el cual se pudo obtener un ajuste polinomial dado por la siguiente expresión: ([TG secundario] = 0.599247 - 0.0161027*[P(mbar)] - 0.000321001*[P(mbar)]^2). Con R^2 =98.73 %; y un Error Estándar =0.0391.

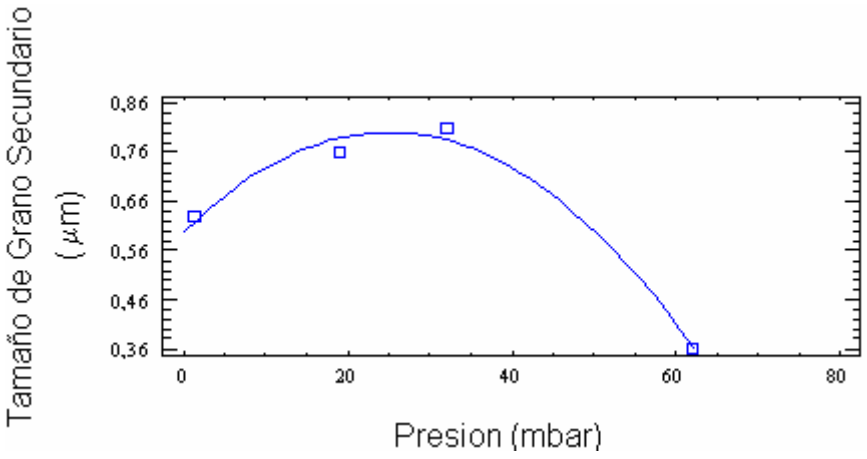


Figura 6.11 Efecto de la presión sobre tamaño de grano secundario

6.2.2. Análisis Estructural local cuantitativo (xps).

En la figura 6.12 se observa un espectro amplio de XPS de la muestra A después de 10 minutos de bombardeo con ataque por iones de Argón a 1 KeV. En ella se muestra picos correspondientes a O1s, C1s, Si_{2s}, $Si_{2p,}$ una vez obtenido el espectro, se procedió a analizar la región C1s y la banda de valencia en rangos de energía de 280-290 eV y 0-14 eV respectivamente.

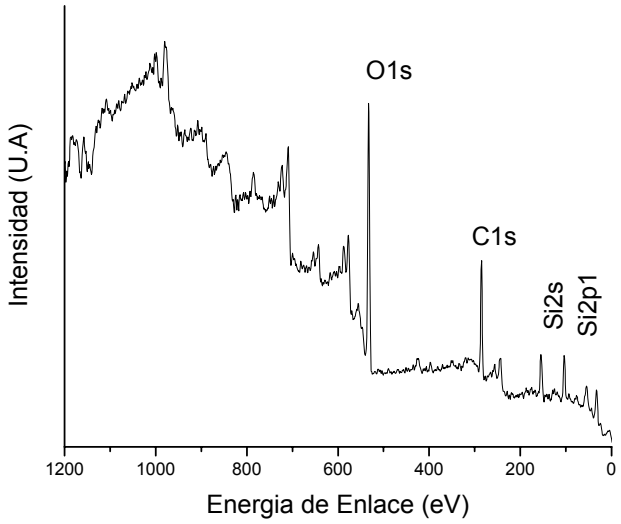


Figura 6.12 Espectro de XPS extendido para una muestra crecida sobre un substrato de Silicio, después del ataque con Iones de Argón

En la figura 6.12 se ilustra el espectro extendido de una película de carbón depositada sobre substrato de Si, donde se muestran los picos característicos de O_{1s},C_{1s}, Si_{2s}, $Si_{2p.}$. Después de un ajuste Gaussiano se identificaron dos picos, uno con una energía de enlace de 285.39eV, correspondiente a una hibridación sp^3 según lo reporta Tabbal y Merel [34] y uno con una energía de enlace de 284.52eV correspondiente a una hibridación sp^2 [35][36].

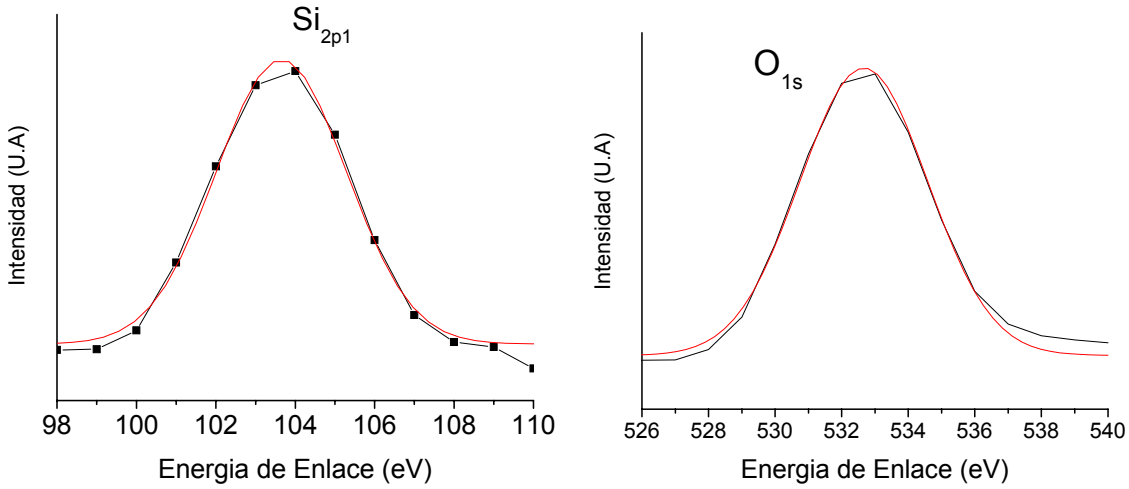


Figura 6.13(a) Espectro de XPS para el rango de energía correspondiente Si $_{2p1}$ (b) Rango de Energía correspondiente O_{1S}, asociados al crecimiento del SiO_2.

En la figura 6.13(a) se muestran el pico de Si_{2p1} con una energía de enlacé de 103.5 eV asociado a un crecimiento del SiO_2, , así como el pico correspondiente O_{1S} con energía de enlace centrada en 532.6 ev, asociado de nuevo al crecimiento del SiO_2[37] ,

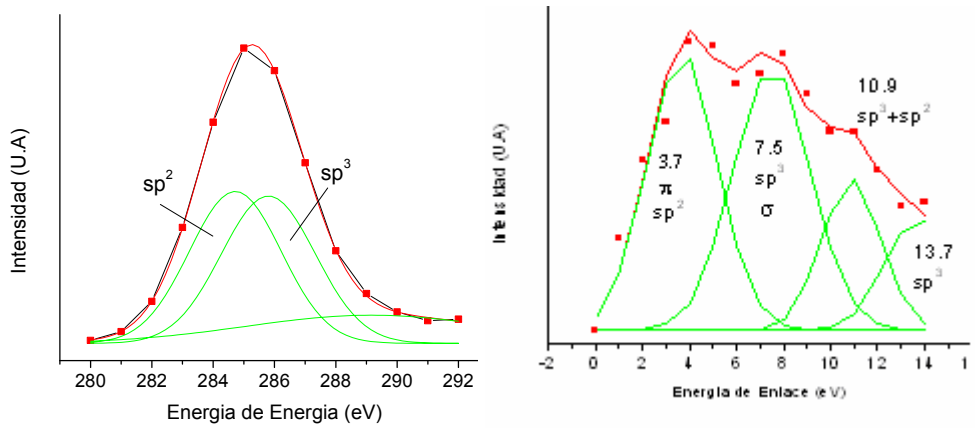


Figura 6.14(a, b) Espectro de XPS para los rangos de energía de C_{1s} y banda de valencia sobre substrato de Silicio

La separación entre picos de la figura 6.14 ΔE_{ENLACE} = 0.9eV es consistente con lo que reporta HAERLE, RIEDO y otros [38]. Relación de hibridación sp^2 / sp^3 = 1.1, porcentaje de los picos presentes %sp^2 = 51.3 % y %sp^3 = 48.7 % (La hibridación sp^2 hace referencia a enlaces tipoπ, y la hibridación sp^3 a enlaces tipo σ).

En la figura 6.14b se observan los espectros de la banda de valencia con ataque por iones de Ar. Donde podemos observar dos picos con energía de enlace de 7.5±0.1 eV y 14.1±0.9 eV

correspondientes a una identificación de hibridación sp^3 de estructura DLC como lo reportan B.B Pate y Kasi et al [39,40].

Una vez revisadas las diferentes consideraciones teóricas y experimentales del presente trabajo, el esquema que más se ajusta a las películas crecidas se puede esbozar en la figura 6.15

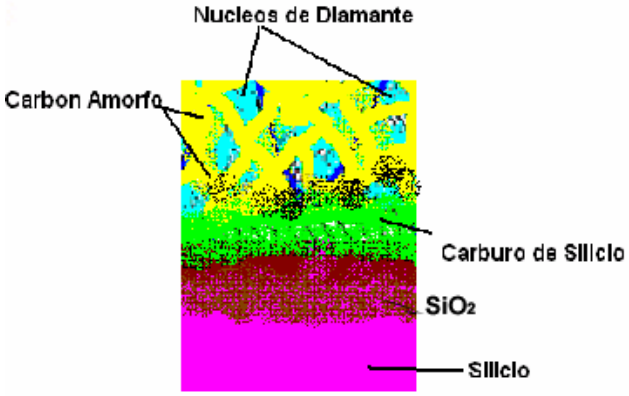


Figura 6.15 Esquema de Crecimiento planteado para la película de carbón

CONCLUSIONES

Del reactor

- En cuanto a la presión de los gases, se encontró que a una mayor presión de salida de los mismos, disminuye el tiempo de vida del filamento de manera sustancial, ya que se generan corrientes turbulentas que facilitan su erosión.

- El empleo de materiales como el cobre con refrigeración interna, en el sistema de sujeción del filamento, generó reacciones colaterales indeseadas; para lo cual el cambio a acero inoxidable en ductos para la refrigeración interna, permitió avanzar en el ajuste del proceso.

- La implementación de filamentos en paralelo, permitió prolongar la vida de la reacción, a si como también incrementar los puntos de activación de los gases de reacción.

Película de carbón sobre substrato de Silicio

- La separación entre picos y la relación de Hibridación sp^2 / sp^3 en la región C1s de la película de carbón indican que es una estructura tipo DLC.

- Los picos de la Banda de Valencia confirman la estructura DLC.

- Se confirmó la presencia de las fases de carburos, previa a la aparición de la fase diamante.

- Los análisis de Espectroscopia Infrarroja, nos reportaron la presencia de hibridación sp^2 y sp^3 lo cual indica la presencia de la estructura DLC.

- Se observó poca adherencia en algunas muestras; debido a la generación de dislocaciones causadas por diferencias en los coeficientes de expansión térmica.

- Un corrimiento del pico de Silicio alrededor de 55^0, indica tensiones residuales producidas por la película DLC.

- El modelo propuesto de la heteroestructura es:
  Si / SiO_2 /(W_XC_Y- SiC) / (DLC - W_XC_Y- SiC) /(W_XC_Y- SiC - Diamante).

- Cuando se presenta una mayor proporción de H_2 se favorece el crecimiento de granos secundarios

RECOMENDACIONES

- Se precisa un replanteamiento y ajuste en el sistema de movimiento de la muestra y medición de la distancia.

- La necesidad de un mejoramiento en el sistema de vacío y una disposición permanente de este, serán condición fundamental para cualquier desarrollo futuro.

- Para evitar reacciones indeseadas debido a efectos ambientales, se sugiere la construcción de una cámara de precalentamiento de los gases de reacción, la cual estaría a la entrada del reactor.

- Se precisa de la disposición de manera continua de un sistema de adquisición de datos, lo que permitirá contar de manera más precisa con información para los procesos de modelado.

PERSPECTIVAS

- Con un Sistema de crecimiento de películas mejorado, se podrá pensar en desarrollar heteroestructuras y multicapas de películas de carbón.

Referencias

[1] Murarka, S. P. and Peckerar, M. C., Electronic Materials Science and Technology, Academic Press Inc., San Diego, CA (1989)

[2] Singh, B., et al, Report CN-5300, David Sarnoff Research Center, Sri, Inter national, Princeton, NJ (1988)

[3] Mega, S., et al, Mat. Res. Soc, Pittsburg, P A,.(1991)

[4] Zhu, W., Stoner, B.R ,et al, Proc IEEE, (1979)

[5]Sommer, M. and Smith, F. W., *Mat.* Res. Soc. Symp. *Proc.* 162 (1989)

[6] Matsumoto,S., Sato, Y, et al. J.Mater.Sci ., (1982)

[7] Matsumoto, Kamo, Y., Jpn. J.Appl Phys. (1982)

[8] G.A Swift, R. Koc Journal of Material Science 36 ,803-806 (2001)

[9] B.G.Seong,S.Y.Hwang,M.C.Kim,K.Y.Kim, Surface and Coating Technology 138, 101-110(2001)

[10] Haitao Ye,Chang Q.Sun,Peter Hing.Hong Xie,et al , Surface and Coating Technology 123,129-133(2000)

[11] Y.Fu,C. Q.Sun, et al Surface and Coating Technology 160, 165-172(2002)

[12] S.Zhang, H.Xie, X.Zeng, P.Hing, Surface and Coating Technology 122, 219-224(1999)

[13] S. Vaddiraju, H.Chndrasekaran, et al J.AM.Chem.Soc Vol 125 N^{O}36 (2003)

[14] K.Edamatsu,Y.Takata,T.Yokoyama,et al Journal of Applied Physics 70, 1073-1083 (1991)

[15] H.K.Woo, C.S.Lee, I.Bello, S.T.Lee, Diamond and related Materials 1737-1740 8 (2002)

[16] Rincón ,C.A., Ph.D. Dissertation, Valle University (2003)

[17] Doh Shin, S., et al, Diamond and related Materials (11) 2002.

[18] Alba, N, et al, Surface and Vacuum, 9, December (1999)

[19]www.chem.unt.edu/faculty/research/dlcpaper1.pdf

[20] Y.F.LN,S.Mhuang,C.H.A.Huan,X.F.Luo, Applied Physics A,68, 647-651 (1999)

[21] C.H.Lee andK.Slim, Applied Physics A, Vol 72,106-108(1998)

[22] K,Chang,J.Hyun.M,J,Jang. Applied Physics 68,June (1996)

[23] G.A Swift, R. Koc Journal of Material Science 36 ,803-806 (2001)

[24] B.G.Seong,S.Y.Hwang,M.C.Kim, K.Y.Kim, Surface and Coating Technology 138, 101-110(2001)

[25] Y.Fu,C. Q.Sun, et al Surface and Coating Technology 160, 165-172(2002)

[26] K.Edamatsu,Y.Takata,T.Yokoyama,et al Journal of Applied Physics 70, 1073-1083 (1991)

[27] H.K.Woo, C.S.Lee, I.Bello, S.T.Lee, Diamond and related Materials 1737-1740 8 (2002)

[28] Bibo Yan, et al , Surface and Coatings Technology 115256-255(1999)

[29] American Society for Testing Materials, Card 6-0675

[30] American Society for Testing Materials, Card 23-64,125-284

[31] Kunisshige Edamatsu, Yasutaka et al, Journal of Aplied Physics 1073-1083(1991)

[32] www.matscieng.sunysb.edu/ctsr/nugget28/

[33] www.calima.univalle.edu.co/~gabrielr/tesis/node6.html

[34] TabbaL,M., MereL,P, Claker,M. Surface and Coating Technology 116-119(1999)

[35] Riedo,E, Comin,F, Chevrier,J. Surface and Coating Technology 125- (2000).

[36] Bourgoin,D., Turgeon,S, Ross,G. Thin Solid Films 357(1999)

[37] Q.Li Et al. / Thin Solid Films 462-463 (2004)106-109

[38] Haerle,Riedo,Pasquarello, and Baldereschi, Physical Review B, Vol 65,045101 (2001)

[39] B, B, Pate, Surface SCI,165, 83 (1986)

[40] KASI, Kang,and Rabalais, J.chem.phys., Vol 88 No 9, Mayo1988