

TÉCNICA DE DEPÓSITO POR VAPORES QUÍMICOS CON FILAMENTOS CALIENTES (HFCVD)

Fecha de aceptación: 02/05/2025

Jorge Arturo Montes Gutiérrez

Universidad de Sonora. Departamento de Investigación en Física. Blvd. Luis Encinas y Rosales, Hermosillo, Sonora, México

Jesús Javier Alcantar Peña

Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial, Santiago Querétaro, Qro

RESUMEN

Este capítulo explora la técnica de Depósito por Vapores Químicos Asistidos con Filamentos Calientes (HFCVD, por sus siglas en inglés), una metodología utilizada para la síntesis de películas delgadas de materiales basados en carbono, como el grafito, el grafeno y el diamante. HFCVD emplea filamentos de metal calentados a temperaturas extremadamente altas para disociar los gases precursores y promover reacciones químicas en la superficie del sustrato.

El capítulo detalla los componentes de un sistema HFCVD típico, que incluye una cámara de vacío, filamentos de tungsteno u otros metales refractarios,

gases precursores como metano e hidrógeno, y un sistema de control de temperatura y presión. Los filamentos se calientan a temperaturas superiores a 2000 °C, lo que provoca la disociación de los gases en especies reactivas que luego se depositan en el sustrato para formar una película delgada.

Se destacan las ventajas de HFCVD, como la capacidad de sintetizar una amplia gama de materiales basados en carbono con propiedades ajustables. Por ejemplo, ajustando la temperatura del filamento, la presión de la cámara y la composición de los gases, se pueden obtener diferentes formas de carbono, desde diamante hasta carbono amorfo. Esta versatilidad hace que HFCVD sea una técnica atractiva para aplicaciones en optoelectrónica, electrónica, y biomedicina.

El capítulo presenta ejemplos de materiales que se pueden sintetizar mediante HFCVD, incluyendo películas de diamante policristalino, grafeno y nanotubos de carbono. Se discuten las condiciones de proceso específicas

necesarias para obtener cada tipo de material y se proporcionan casos de estudio que demuestran la capacidad de HFCVD para producir películas delgadas con alta pureza y propiedades bien definidas.

Además, se abordan las limitaciones y desafíos de la técnica HFCVD. Aunque es una técnica versátil, HFCVD requiere un control preciso de los parámetros de proceso para evitar la formación de defectos en las películas depositadas. También se menciona la necesidad de un equipo especializado y el costo asociado con el mantenimiento y la operación del sistema.

INTRODUCCIÓN

La técnica de deposición por vapores químico (CVD) es una técnica muy versátil en los procesos de manufactura de recubrimientos de películas delgadas (Choy, 2003), producción de fibras (Terranova, et.al., 2006) y otros componentes de tipo metálico, no metálico, materiales basados en carbono (Terranova, et.al., 2006; Lee, et.al., 1999) y muchos tipos de compuestos como carburos, óxidos, nitruros (Kafizas, et.al. 2013), etc. Actualmente es una técnica indispensable en la manufactura de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos (Shen, et.al. 2018), recubrimiento de herramientas (Lukaszewicz, 2011). y aplicaciones en anticorrosión (Jiang, et.al., 1999).

En la actualidad existe una diversidad en las técnicas CVD, dentro de las principales es posible encontrar asistidos por filamentos calientes (HFCVD), a precursores químicos reaccionan en fase gaseosa cerca o sobre el sustrato formando un depósito sólido. El dominio de los procesos CVD conlleva una combinación de conocimientos en diversas disciplinas de ingeniería al igual que termodinámica, cinética química, dinámica de fluidos, entre otras (Pierson H. O., 1992).

El presente capítulo describirá la técnica HFCVD, así como una diversidad de materiales que pueden, también se enfocará en la síntesis de diferentes tipos de películas delgadas de diamante Micro-, Nano- y Ultrnano-cristalino.

DEPÓSITOS DE VAPORES QUÍMICOS ASISTIDO CON FILAMENTOS CALIENTES (HFCVD)

La definición de la técnica “depósito de vapores químicos asistido con filamentos calientes” proviene del fundamento técnico, donde el tipo de fuente energética consta de una serie de filamentos alineados que llegan a temperaturas muy elevadas que oscilan ~2200 °C necesaria para disociar los gases en el reactor y propiciar una reacción química que conduzcan a la síntesis de un material, en la figura 1 se observa un reactor HFCVD de la marca Blue Wave y en la figura 2 un esquema del diagrama interno.



Figura 1. Reactor Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD) de la compañía Blue Wave (Vispute, 2023).

De manera general este sistema en particular actúa de la siguiente manera:

1. Los gases precursores atraviesan la zona de los filamentos a temperatura por encima de los 2000 °C:
2. Posteriormente las moléculas se rompen formando distintos radicales
3. Y bajo condiciones muy específicas de temperatura de filamentos, temperatura de sustrato, presión, distancia, entre otras características, es posible inducir el crecimiento o deposición de alguna estructura física sobre alguna superficie sólida (Vispute, 2023).

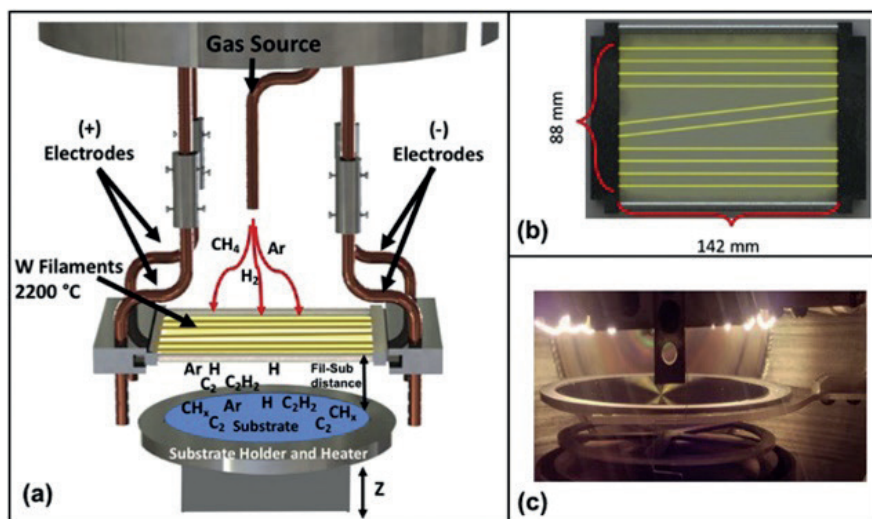


Figura 2. Diagrama interno de un reactor HFCVD de la compañía Blue Wave, a) esquema interno del equipo HFCVD, b) arreglo de filamentos y c) fotografía interna del equipo HFCVD (J.J. Alcantar-Peña, et.al., 2016).

La versatilidad de la técnica HFCVD da pie para sintetizar una gran variedad de materiales basados en carbono, por ejemplo: grafito, grafeno y CNT's cuentan con enlaces químicos predominantemente sp^2 , carbón tipo diamante (DLC), carbón amorfo (a-C) cuentan con una combinación de enlaces químicos de carbón sp^2 y sp^3 y el diamante con enlaces sp^3 (Yang B., et.al., 2021). Los crecimientos de dichas estructuras producen a partir de la disociación de gases precursores como metano y acetileno acompañados con hidrógeno y pasan en forma de mezcla a través del arreglo de filamentos de tungsteno (~ 2200 °C) formando una nube de especies reactivas que propician el crecimiento de la película delgada como anteriormente se describió (Manawi, Y.M., et.al., 2018).

Los filamentos internos son el aditamento que distingue a los reactores HFCVD de otros, realizan la función de disociar los gases precursores, por lo que es indispensable alcanzar altas temperaturas. Usualmente se utilizan filamentos de tungsteno (W, temperatura de fusión de 3422 °C), molibdeno (Mo, temperatura de fusión de 2623 °C), tantalio (Ta, temperatura de fusión de 3290 °C), o bien, alguna aleación entre alguno de ellos. Es importante resaltar que son metales que están expuestos a una corriente eléctrica, las altas temperaturas inducidas y el ambiente químico reactivo y esto hace posible inducir la desintegración de estos mismos, por lo cual es necesario realizar un proceso que consiste en crear un carburo metálico sobre el filamento generando cambio estructural, y este proceso es llamado “carburización”, donde el filamento pasa de ser metálico a ser cerámico por ejemplo el W pasa a W_3C con temperatura de fusión de 5727 °C, el Mo pasa a Mo_2C con una temperatura de fusión de 2867 °C y el Ta pasa a TaC con una temperatura de fusión de 3880 °C.

El proceso de carburación se lleva a cabo previo al trabajo durante la síntesis, el sistema HFCVD Blue Wave cuenta con una precámara que está aislada de la cámara principal en donde se introduce el sustrato que será recubierto y es posible alojarlo para evitar la interacción de las especies reactivas derivadas del proceso de carburización. La carburización de los filamentos se genera a partir de la difusión de los átomos de carbón en el metal del filamento a altas temperaturas, el carbón es proporcionado por los gases precursores basados en carbón (CH_4 , C_2H_2 , según sea el caso), como se mencionó en el párrafo anterior es posible utilizar algunos metales como refractarios de altas temperaturas en los sistemas HFCVD, sin embargo, estos metales pueden ser más eficientes con la capa de carburo metálico (W_3C , Mo_2C , TaC, según sea el caso) (Sommer, M., Smith, F.W., 1990; Takahiro Tsutsumoto, 1998). La figura 3 describe el comportamiento del proceso de carburización en filamentos de W con diferentes arreglos con 9, 10 y 12 filamentos, en el inciso b) describe el comportamiento de la corriente vs voltaje y en inciso c) corriente vs temperatura con incrementos de corriente de 5 en 5 A en lapsos de 5 minutos, en ambos casos se alcanza a observar que a partir de 50 A, 60 A y 80 A hay un incremento de voltaje y temperatura correspondientemente a los arreglos con 9, 10 y 12 filamentos y se vincula al proceso de estabilización de la carburización de los filamentos.

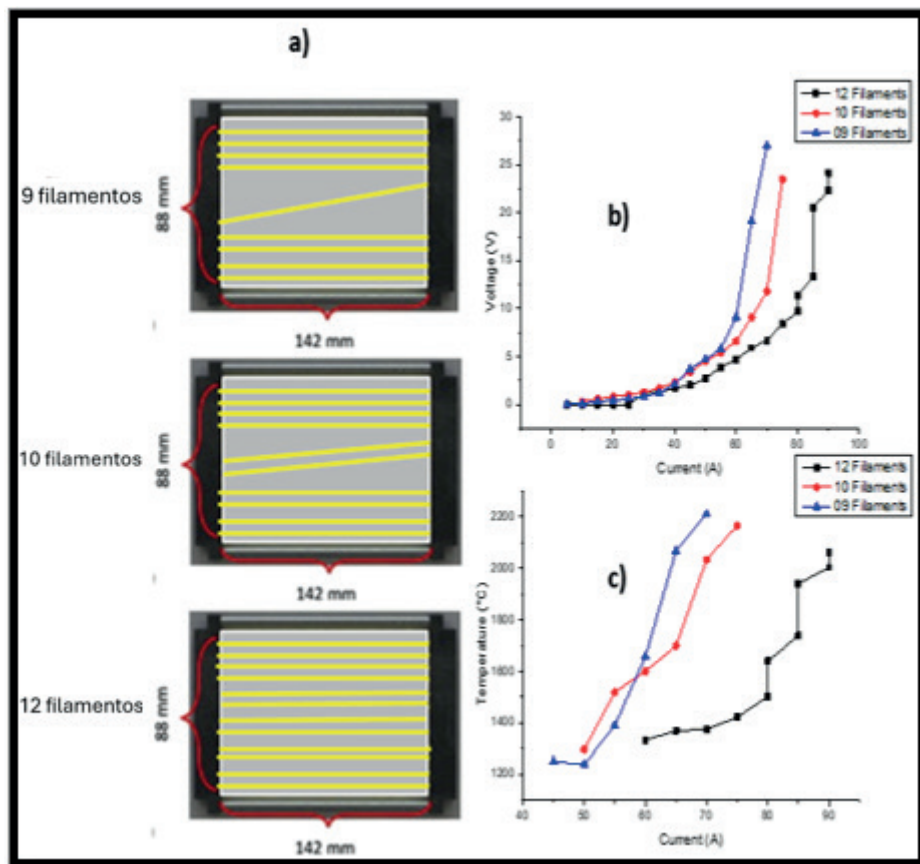


Figura 3. Comportamiento del proceso de carburación, a) arreglo de filamentos con 9, 10 y 12 filamentos, b) comportamiento del voltaje en función a la corriente aplicada de 5 en 5 A cada 5 minutos, c) comportamiento de la temperatura en función a la corriente aplicada de 5 en 5 A, cada 5 minutos.

El proceso de carburización es muy importante para que los filamentos soporten y se mantengan a altas temperaturas durante un largo tiempo, en experiencias personales de los autores se ha alcanzado una vida útil de alrededor de 100 horas de trabajo, este procedimiento ayuda a disminuir el gasto por cambios de filamentos y tiempo de trabajo.

CARACTERÍSTICAS DE UN REACTOR HFCVD

A continuación, se describen las características de un reactor HFCVD específicamente fabricado por la compañía Blue Wave que se muestra en la figura 1. Es posible ensamblar un reactor HFCVD cubriendo las necesidades esenciales solicitadas por el comprador. Las características generales para un reactor HFCVD a considerar son:

1. Resistencia a presiones con atmósfera química
2. Capacidad de resistir altos vacíos

3. Resistencia a altas temperaturas

4. Las dimensiones pueden variar según sean las necesidades

Es indispensable tomar en cuenta algunos componentes básicos para un reactor HFCVD de ultra-alto vacío, y se recomienda contar con:

- Cámara principal
- Precámara
- Sistemas de vacío
- Compuertas para aislamiento de zonas
- Aditamentos (electrodos, pasamuros, tapas, ventanas, calefactores, etc.)

Las cámaras y precámaras de reacción, tubería y las tapas usualmente son fabricadas con acero inoxidable 304 ($C_{0.03}$, $Mn_{2.0}$, $P_{0.045}$, $S_{0.03}$, $Si_{1.0}$, Cr_{18-20} , Ni_{8-12} , $Mo_{0.75}$, $Cu_{0.75}$, $N_{0.1}$) con características básicas de resistencia a la corrosión y oxidación, punto de fusión de $1399-1421^{\circ}C$ y ausencia de magnetismo (Kurt J. Lesker, 2022). Es importante que el diseño cuente con los tipos de bridas y puertos estándar para un fácil intercambio o reemplazo ya que serán la clave para la comunicación de corriente eléctrica, vacío, flujo de gases y sensores de temperatura. Otro punto en el propósito del reactor son los volúmenes de la cámara y precámara lo cual delimitará las dimensiones de las piezas a recubrir. En relación con el volumen de trabajo, es posible elegir el sistema de vacío correspondiente a la potencia de las bombas mecánicas y bombas turbo-moleculares con el fin de optimizar de los tiempos de trabajo. El proceso para generar alto vacío se compone de dos pasos iniciando con una bomba mecánica hasta llegar a 3.0×10^{-3} Torr y posteriormente la bomba turbo-molecular hasta llegar a generar un vacío de 3.0×10^{-6} Torr, este proceso tiene como finalidad extraer el exceso de O_2 y/o residuos de algún otro gas, incluso las moléculas adsorbidas en las paredes del reactor que permitan impurificar el proceso (Bigelow W., 2017; Weston, G., 1984).

La homogeneidad del crecimiento de películas delgadas es un papel muy importante durante el proceso, por lo cual en el diseño es indispensable incluir un soporte giratorio para mejorar la densidad de crecimiento. Por otro lado, la protección de las altas temperaturas dentro del reactor es tan alta que existe la posibilidad de dañarlo, por lo que se recomienda que la cámara principal cuente con doble pared y fluir líquido refrigerante a través de ellas, además de utilizar ventiladores externos en las uniones que se considere necesario.

PRINCIPALES MATERIALES CRECIDOS POR HFCVD

En cualquier proceso de síntesis química es muy importante cuidar las impurezas del material principalmente si serán utilizados para dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y biomédicos, por lo que es necesario identificar las líneas de materiales a sintetizar cuidando estrictamente los precursores que se utilizarán. Los principales materiales que se pueden crecer por la técnica HFCVD mayormente son los basados en carbono como:

1. Grafeno
2. CNT's
3. DLC (a-C y a-C:H)
4. Diamante

A continuación, se describen características generales de la síntesis de los distintos tipos de materiales basados en carbono con sus detalladas condiciones de crecimiento, también se detallará el proceso de crecimiento de películas delgadas de diamante policristalino, así como resultados publicados por el grupo de trabajo del Prfr. O. Auciello en la Universidad de Texas en Dallas.

PELÍCULAS DELGADAS DE GRAFENO

El grafeno es una monocapa bidimensional de carbón con enlaces químicos sp^2 que forman una red hexagonal, cuenta con características muy interesantes como alta movilidad de electrones lo que conlleva una excelente conductividad eléctrica, alta conductividad térmica y alta resistencia mecánica. Las prometedoras aplicaciones del grafeno hoy en día se encuentran muy diversificadas desde dispositivos electrónicos como biosensores, bioelectrónica, baterías, optoelectrónica (celdas solares, pantallas sensibles al tacto, diodos emisores de luz), super-capacitores, hasta recubrimientos para superficies anticorrosivas. El mecanismo de síntesis de grafeno por CVD ha sido descrito y trabajado bajo diversas combinaciones de precursores como CH_4 con H_2 y Ar en una temperatura de sustrato de alrededor de 1000 °C. Los principales sustratos utilizados para sintetizar bicapas o monocapas de grafeno son el Ni y Cu. El control de las capas de grafeno sobre Ni es correspondiente a la saturación del C difundido en el Ni y es posible controlarse por medio del espesor de la capa de Ni, posterior a la difusión de los átomos de C en Ni se realiza un enfriamiento con Ar para inducir la exposición superficial de los átomos de C sobre Ni propiciando la formación de láminas de grafeno. Los átomos de C son poco solubles en Cu lo que hace posible sintetizar grafeno en grandes áreas (Muñoz, R. and Gómez-Aleixandre, C., 2013).

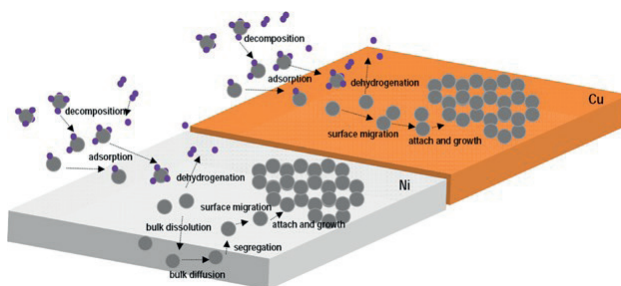


Figura 4. Nucleación de grafeno en Ni y Cu.

CRECIMIENTO DE CNT'S

Los nanotubos de carbono (CNT's) consiste en una estructura de forma cilíndrica compuesta por enlaces químicos de carbono sp^2 de estructura conformacional tipo hexagonal. Las dimensiones nanométricas pueden ser consideradas a partir de su longitud o bien su diámetro. Los CNT's pueden presentarse con capa sencilla (SWCNT's) y multicapas (MWCNT's). Se ha estudiado la síntesis para CNT's por HFCVD con distintos precursores como CH_4 , C_2H_2 , en presencia de agentes catalíticos como Fe/Co/Ni a altas temperaturas (600-1000 °C). Cuando los precursores entran en contacto con el metal, se descomponen disolviéndose el C en el metal y el H_2 es evaporado, impulsando el crecimiento de los CNT's sobre el metal catalítico (Venkataraman, A., et.al., 2019).

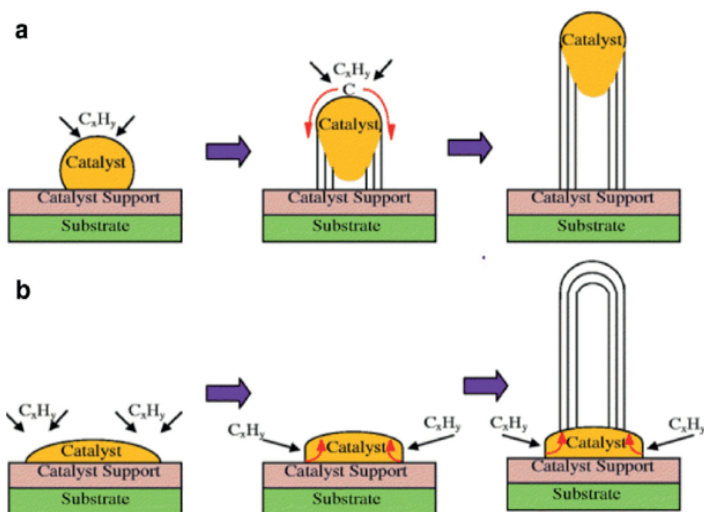


Figura 5. Nucleación y crecimiento de los CNT's, a) catálisis con crecimiento de CNT's con migración del metal hacia arriba, b) catálisis con crecimiento de CNT's sin migración del componente metálico.

PELÍCULAS DELGADAS DE DLC, AC:H Y T-AC:H.

Las películas de DLC son consideradas como estructuras de carbono metaestables sin ser consideradas como diamante ni grafito, sino como carbono tipo diamante ya que conserva propiedades similares a la del diamante crecido por CVD. Los precursores necesarios para la síntesis de DLC pueden ser una combinación de hidrocarburos C_2H_2 o CH_4 e H_2 , y en condiciones ideales de presión, temperatura y concentración de reactantes es posible favorecer el crecimiento de carbono sp^3 , carbono sp^2 y sp . Las películas de DLC se relacionan con dos fases de tipo carbón amorfo (a-C) (Zhai Z., et.al., 2017 and Zhai Z., et.al., 2018) y carbón amorfo hidrogenado a-C:H (Mori, T., 2016). Las películas de a-C contienen una cantidad de H_2 pequeña, sin embargo, las películas de a-C:H se componen de una combinación de enlaces de C sp^2 de tipo grafito en estructuras aisladas con algunos enlaces sp^3 asociados al diamante (Maharizi, M., et.al., 1999). El contenido de H_2 durante el

crecimiento de las películas de DLC favorece la formación de enlaces de C sp^3 (Frenklach, M., & Spear, K., 1988).

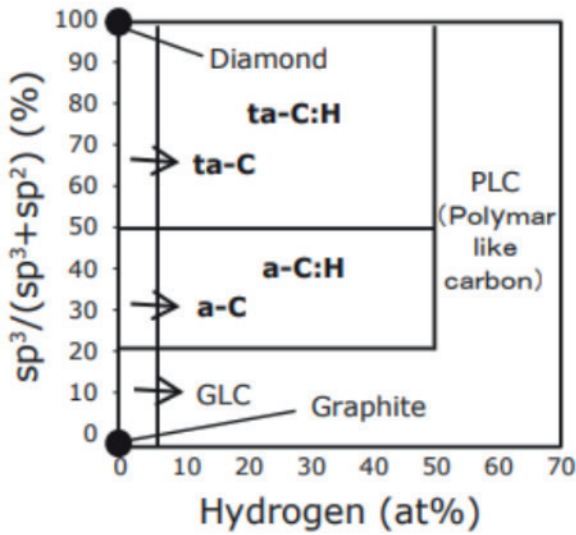


Figura 6. Clasificación de películas de DLC por concentración de enlaces de carbono sp^3 y carbono sp^2 y concentración de H_2 .

PELÍCULAS POLICRISTALINAS DE DIAMANTE

El diamante es conocido como una gema preciosa y de alto costo con una composición química de carbono “C” que provienen de ambientes naturales extremos de alta presión y temperatura. Los diamantes naturales se clasificaron en cuatro tipos de monocristales (tipo Ia, Ib, IIa, IIb) con diferentes propiedades ópticas, eléctricas y porcentaje de impurezas presentes. El diamante la constituye el 98% del diamante natural (I. Sunagawa, 1990). El espacio grupal de la red cristalina del diamante es O7h (F4,/d 32/m) con dos átomos de carbono por celda. En la figura 1 se muestra la estructura de diamante puede ser visualizada como dos redes cubicas centradas en las caras (FCC), y cuenta con un desplazamiento diagonal en el cuerpo por $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})a$ donde a es la dimensión de la celda unitaria cúbica. La red cristalina del diamante cuenta con átomos de carbono con arreglo tetrahedral y enlaces híbridos sp^3 . El plano cristalográfico $\{111\}$ está constituido por anillos hexagonales de 6 átomos que presenta un arreglo en el cual están a disposición de tal manera que los átomos adyacentes se desplazan alternativamente hacia arriba y/o hacia abajo desde el plano. La secuencia de apilamiento a lo largo de la dirección $\langle 111 \rangle$ es ABC ABC ABC... consecutivamente (Ownby, 1992). En lo largo de la misma dirección cristalográfica, la constante de red tiene una longitud de 3.56 Å y una longitud de 1.54 Å en enlace atómico de C-C (Shikata, 2018).

El diamante cuenta con dos isómeros llamados grafito y lonsdaleite. El grafito cuenta con átomos de carbono con configuración atómica sp^2 , por lo que tiene tres enlaces σ en

el plano; el electrón de valencia restante forma los enlaces π usando el orbital atómico p_z . Consecuentemente, los anillos de carbono enlazados trigonalmente se encuentran en un plano horizontal (observación transversal), contrario a la estructura del diamante. El grafito cuenta con una constante de red en un plano basal de capas de repetición de 6.707 Å con vecinos cercanos de 1.42 Å (Yin, & Cohen 1984). Por otra parte, la estructura de lonsdaleite se encuentra derivada del diamante en el posicionamiento de átomos en cada plano es el mismo como en el diamante cubico, sin embargo, tienen una secuencia de planos similares a la del grafito, pero con átomos de carbono unidos más estrechamente con constantes de red en la dirección a 1.52 Å y c de 4.12 Å, y con distancia interatómica de 1.52 Å (Bhargava, 1995).

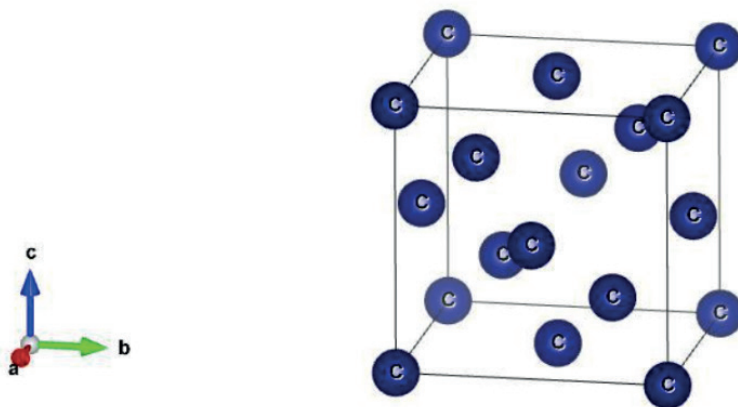


Figura 7. Celda unitaria de la estructura cristalina del diamante (FCC) diseñada por VESTA Software.

La rareza y el costo del diamante natural presenta una atracción debido al ambiente extremo de formación y los métodos obtención, lo cual había limitado el estudio y aplicación. Los intereses en investigación en la obtención de diamante sintético, el cual fue obtenido por primera vez simulando las condiciones naturales de alta presión y temperatura (HPHT, por sus siglas en inglés). El interés en el diamante ha ido incrementando y con ello se han ido descubriendo la posibilidad de producir diamante policristalino con propiedades mecánicas y electrónicas similares a las del diamante natural. En la técnica de HPHT, la reacción y el crecimiento del diamante se genera a partir de grafito y la reacción catalítica con metales de transición como Fe, Ni, Co, etc., que son mezclados y sometidos a una alta presión (~80-300 kbar) y altas temperaturas (~1900-3000 °C), la temperatura es reducida en función al decremento a la solubilidad del carbón en la catálisis, del resultado de precipitación del exceso de carbón como diamante. Debido al alto costo de la fabricación de diamante por HPHT, se ha optado para sintetizar las películas delgadas de diamante policristalino para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas (Nakamuta, & Toh, 2013; Palyanov, et.al. 2015; Kasu, 2016).

Entre décadas de 1960's y 1970's comenzaron las investigaciones en la síntesis de películas policristalinas de diamante por CVD y el primer éxito en la síntesis de diamante se presentó en 1968, desde ese entonces su atractivo aumentó considerablemente para proponer su desarrollo a escala industrial. Hoy en día, el diamante ha sido sintetizado usando una variedad de métodos CVDs como: hot filament, microwave plasma, DC plasma, plasma jet, arc discharge, laminar oxy-acetylene flame, turbulent oxy-acetylene combustion. Todos estos métodos involucran el depósito de carbón en forma de diamante, partiendo de una mezcla de hidrocarburos e hidrógeno (Palyanov, et.al. 2015; Kasu, 2016; Celii, & Butler, 1991).

El diamante sintetizado por CVD ha mostrado propiedades comparables con el diamante natural. En la actualidad los métodos de MPCVD y HFCVD han pasado de escala experimental a escala industrial, siendo consideradas alternativas económicamente viables (Ashfold, et.al., 1994).

Japón es una de las grandes potencias económicas e industriales, donde se ha ido presentando un alza en las ventas de productos con diamante sintético. Desde la década de los 90's se pronosticaba que para nuestros tiempos ya habría una amplia aplicación del diamante en la industria, implicando unas predicciones para un mercado de billones de dólares en la época actual (Bachmann, et.al., 1991).

Advanced Diamond Technologies (ADT) es una de las empresas líderes en recubrimientos de diamante que ofrece: ampliar vida útil a piezas de uso mecánico, desarrollo y venta de productos para tratamientos de agua, recubrimiento de puntas para microscopios de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) y desarrollo de sensores biológicos biocompatibles (Yerger, 2015. En: <http://www.thindiamond.com>) (ver figura 8).

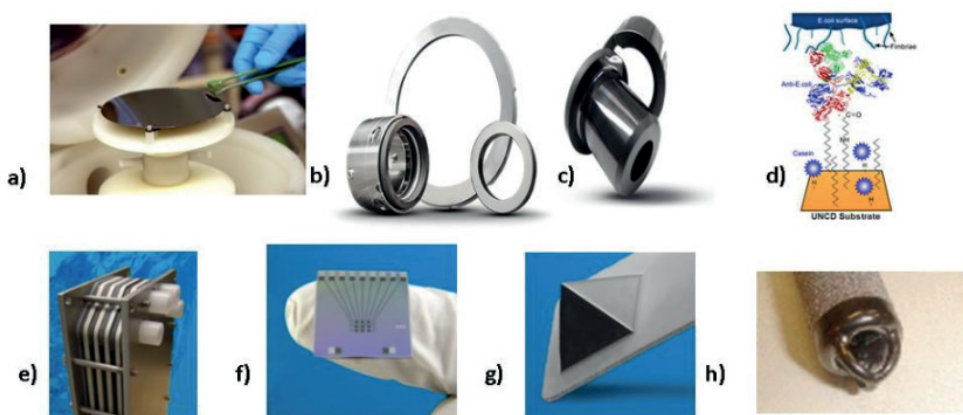


Figura 8. Aplicaciones comerciales actuales de recubrimientos de diamante (UNCD) comercializados por sensores, g) puntas de Atomic Force Microscope (AFM) y h) desarrollos en el recubrimiento de válvulas cardíacas. (John Yerger, 2015).

Para describir el proceso de síntesis por HFCVD es importante describir los siguientes antecedentes históricos más destacados por Angus (2014):

1. Eversole en 1962, reporta la primera síntesis de diamante por a baja presión
2. Angus en 1971, presenta el trabajo del crecimiento de películas de diamante dopadas con boro, en el encuentro "Super Hard Materials" en Kiev en la Union Sovietica.
3. Los científicos Kamo, Matsumoto, Sato y Setaka cerca de 1980, anuncian el radio de crecimiento de las películas de diamante en micras por hora.
4. En 1980 se publica en la Unión Soviética "el método de síntesis de diamante", sus trabajos descendían desde 1956 por Boris Spitsyn y Boris Deryagin, y por seguridad no eran divulgados.
5. En 1981 Lander y Morrison científicos de Bell Laboratories, describen la importancia del hidrógeno atómico en la síntesis de películas de diamante por CVD.

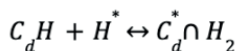
En 1994 Ashfold describe tres procesos de síntesis de diamante principales los cuales se describen a continuación:

1. HFCVD: usualmente se utilizan filamentos de tungsteno para activar los gases, los precursores base son $H_2 + CH_4$.
2. MPCVD: utiliza una fuente de microondas para activar los gases, los precursores base son $H_2 + CH_4$.
3. Antorcha: utiliza una flama de combustión para activar los gases, los precursores base son $O_2 + C_2H_2$.

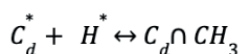
El mecanismo de síntesis de películas de diamante por CVD se describe como la activación de gases precursores de CH_4 y H_2 , las cuales reaccionan entre ellas formando distintas especies reactivas (CH_3^- , C_2H_2 , CH^- , H_2), estas mismas interaccionan con el sustrato difundándose átomos de C quedando anclados sustitucionalmente, lo cual acondiciona la superficie del sustrato para comenzar el proceso de nucleación de los cristalitas de diamante.

A continuación, en la figura 13 se describe el mecanismo de crecimiento de diamante por CVD:

1. A partir de un sitio de activación en la superficie del sustrato, el hidrógeno es absorbido,



2. El hidrógeno ayuda a la adhesión de un radical de hidrocarburo como $-CH_3$ a un radical de carbón superficial (C_d^*) tomando el arreglo cristalino del diamante, produciéndose una unión $C_d \cap CH_3$,



3. Simultáneamente se producen sitios de activación superficial (1) y la reacción se repite hasta la clausurar el flujo de precursores.

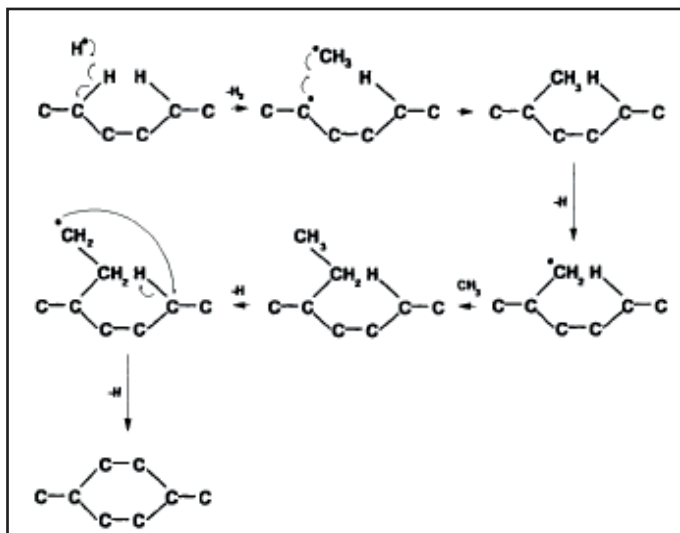
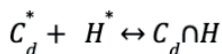


Figura 9 Esquema de reacción para el crecimiento de diamante (Ashfold, et.al., 1994).

Las películas de diamante se clasifican según sus tamaños de cristal en: micro- y nanométricas que presentan una orientación de tipo columnar y las ultra-nanocristalinas presentan un crecimiento de tipo equiaxial (Kasu, 2016; Celii, & Butler, 1991; Auciello, 1999).

Las películas de MCD y NCD son sintetizadas con una combinación de precursores rica en H_2 con ~1% de CH_4 , de lo cual se generan mayormente radicales CH_3^* ; y para las películas de UNCD se realizan con un ambiente rico en Ar y ~1% de CH_4 se generan mayormente radicales $C_{2,y}$, caracterizan por tener un tamaño de grano ≥ 10 nm. Ver más detalles en tabla 1.

Tabla 1 Características y diferencias entre las películas de MCD, NCD y UNCD. (Auciello, et.al. 2004)

	MCD	NCD	UNCD
Especies Reactivas	CH ₃ * (H°)	CH ₃ * (H°)	C ₂
Cristalinidad	Columnar	Combinación entre diamante y no diamante	Diamante equiaxial
Tamaño de Grano	~0.5-10 µm	50-100 nm	2-10 nm
Rugosidad	400 nm	50-100 nm	20-40 nm
Enlaces Químicos	sp3	Por encima de 50% sp2 (segunda fase)	2-5% sp2 (en Frontera de Grano)
Contenido de Hidrógeno	<1%	<1%	<1%

La particularidad para reducir el tamaño de grano se enfoca en producir un ambiente rico en radicales de acetileno C₂ durante la reacción bajo condiciones específicas de flujos de gases CH₄, Ar and H₂. Fuentes-Fernández, et.al. (2014) reporta la incorporación sistemática de Ar y describe el comportamiento de la síntesis de películas de diferentes tamaños de grano. Wang, et.al., (2010) han reportado que el crecimiento de las películas de UNCD bajo diferentes radios de flujo de H₂ modifican a las especies reactivas, a mayor radio de flujo de H₂ se induce una mayor concentración de carbón amorfo como el Trans-poliacetilento (T-Pa), mayor tamaño de cristalitas.

Los parámetros de crecimiento de las películas de MCD, NCD y UNCD se describen en la tabla 2. Previo al crecimiento se semillado de nanodiamantes (ND's), sumergiendo el sustrato en una solución de ND's suspendidos en metanol dentro de un baño ultrasónico, posteriormente se introduce el sustrato a la precámara del reactor HFCVD, y finalmente se acondicionan los parámetros para comenzar el crecimiento de la película, ya sea para MCD, NCD y UNCD según sea el interés, (Fuentes-Fernández, 2016; Alcantar-Peña; 2016).

Tabla 2 Condiciones para el crecimiento de películas de MCD, NCD y UNCD sobre W, HfO₂, Si (100), Si (111).

Condiciones para cada película		
MCD	NCD	UNCD
Flujo de gases CH ₄ : 3 sccm, H ₂ : 200 sccm, Ar: ----- Presión: 10 Torr T_{Fil}: ~2200 °C Tiempo: 8 hrs #Filamentos: 10	Flujo de gases CH ₄ : 3 sccm, H ₂ : 200 sccm, Ar: ----- Presión: 10 Torr T_{Fil}: ~2200 °C Tiempo: 4 hrs # Filamentos: 10	Flujo de gases CH ₄ : 1 sccm, H ₂ : 5 sccm, Ar: 45 sccm. Presión: 10 Torr T_{Fil}: ~2200 °C Tiempo: 2 hrs # Filamentos: 10

Hoy en día existen productos en el mercado explotando el crecimiento de películas delgadas de diamante como: en electrodos para tratamiento de agua, puntas recubiertas de diamante usadas en los microscopios de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), sustratos recubiertos con diamantes para la fabricación de dispositivos electrónicos, entre otros (Advance Diamond Technologies, 2022; Chandran, M., 2019).

A continuación, se describen algunos resultados, como:

1. El crecimiento películas de MCD, NCD y UNCD sobre distintas superficies Tungsteno W/Si, Óxido de Hafnio HfO_2/Si , silicio (100) y silicio (111) [W, HfO_2 , Si (100) y Si (111)] en un reactor HFCVD fabricado por la compañía Blue Wave en el laboratorio del Prof. Auciello en la Universidad de Texas en Dallas (ver tabla 2).
2. El análisis de resultados de síntesis de UNCD selectivamente utilizando la técnica nucleación mejorada por campo-crecimiento mejorado por campo (BEN-BEG) acoplado a un equipo HFCVD.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Crecimiento de películas de MCD, NCD y UNCD en diversos sustratos

En el estudio del crecimiento de películas de MCD, NCD y UNCD sobre diferentes sustratos. A continuación, se describen los resultados de los espesores, tamaños de grano y homogeneidad. Los crecimientos de las películas se realizaron en las cuatro superficies W, HfO_2 , Si (100) y Si (111), en condiciones especificadas para MCD, NCD y UNCD por separado (ver figura 10).

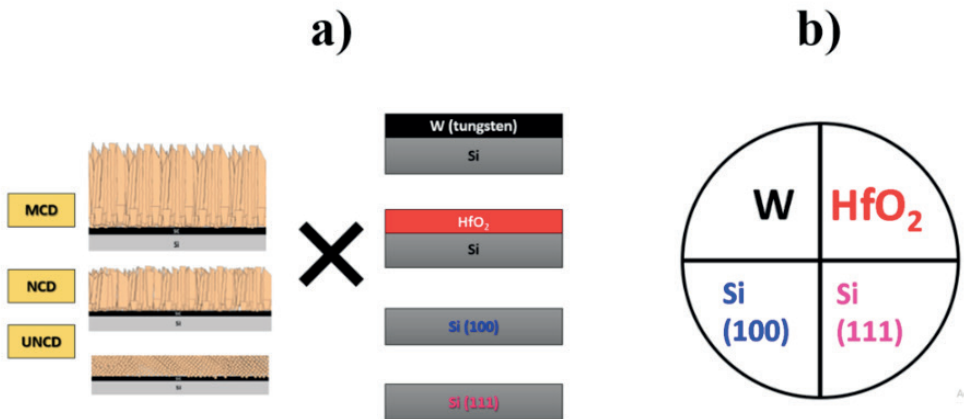


Figura 10 Diagrama de distribución de los sustratos de W/Si, HfO_2/Si , Si (100) y Si(111) usados como base de crecimiento de las películas de MCD, NCD y UNCD, bajo las mismas condiciones de crecimiento

Los resultados para las películas de MCD se muestra en las micrografías del microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de las películas de MCD sobre W (negro), HfO_2 (rojo), Si (100) (azul) y Si (111) (rosa), las primeras columnas de derecha a izquierda corresponden al plano visual y en la derecha el plano de la sección transversal. Se aprecia una diferencia significativa en la distribución en tamaños de grano para los diferentes sustratos, los tamaños de grano promedios para los diferentes sustratos son: $W = 1.432 \mu\text{m}$, $\text{HfO}_2 = 1.323 \mu\text{m}$, Si (100) = $1.697 \mu\text{m}$ y Si (111) = $1.336 \mu\text{m}$, se observa una semejanza de W con Si (100) y HfO_2 con Si (111) y en el espesor de la película para $W = 2.658 \mu\text{m}$, $\text{HfO}_2 = 1.765 \mu\text{m}$, Si (100) = $1.697 \mu\text{m}$ y para Si (111) = $1.336 \mu\text{m}$. Las imágenes SEM fueron tomadas en un SEM, ZEISS SUPRA-40. En el espectro Raman se muestra la señal típica del diamante de los enlaces químicos C-C en su hibridación sp^3 , la señal Raman intensa en forma de un pico bien definido que se presenta en 1333 cm^{-1} y donde las intensidades se asocian a microestructuras (MCD) (R.J. Nemanich, 1990). La uniformidad entre las señales Raman de las películas de MCD ofrecen una claridad en la calidad de la película sobre los 4 sustratos diferentes, ver figura 9.

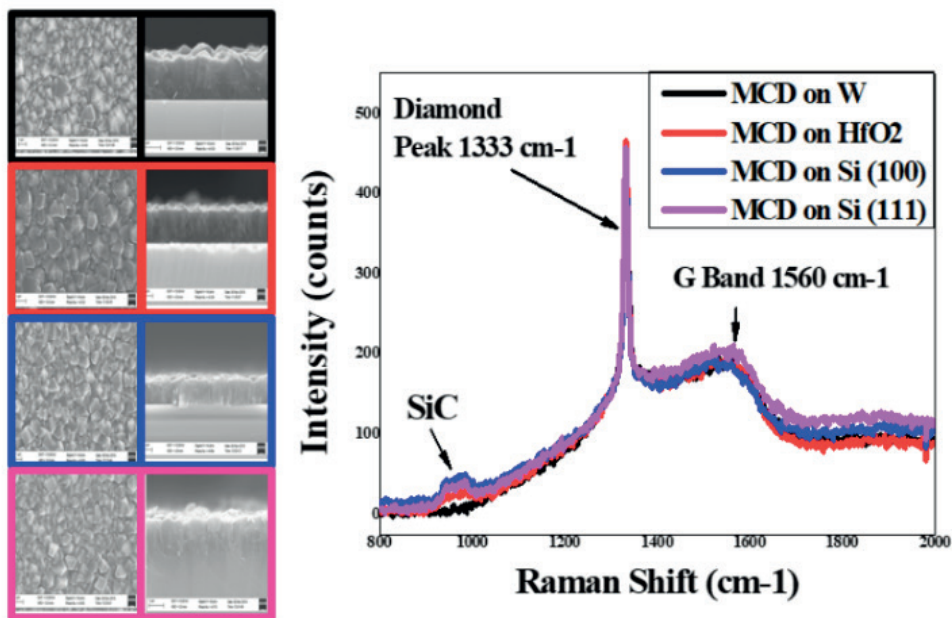


Figura 11. Micrografías SEM, a) plano visual (izquierda) y b) corte transversal (derecha) de las películas de MCD sobre W(negro), HfO_2 (rojo), Si (100) (azul) y Si (111) (rosa).

Las películas de NCD muestran en las micrografías SEM resultados de espesor de película sobre: $W = 337.25 \text{ nm}$, $\text{HfO}_2 = 479.8 \text{ nm}$, Si (100) = 772.7 nm y Si (111) = 370.6 nm . Se observa un crecimiento no uniforme de NCD sobre Si (100) en forma de cristales aislados. El espesor de las películas de NCD fueron: $W = 557.43 \text{ nm}$, $\text{HfO}_2 = 426.5 \text{ nm}$, Si

(100) = 492.3 nm y para Si (111) = 454.3 nm. La señal Raman correspondiente al diamante a 1333 cm^{-1} de las películas de NCD es proporcional al espesor, y en comparación con las películas de MCD son mucho menor. Los espectros Raman de las películas de NCD corresponden a las micrografías SEM de la figura 10 y a los resultados de la tabla 3.

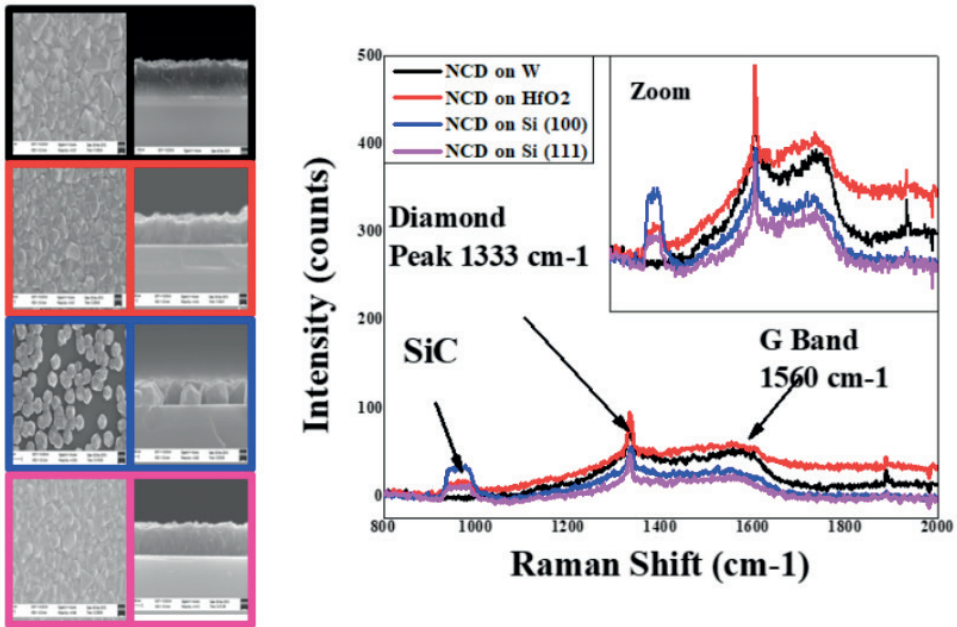


Figura 10. Micrografías SEM, a) plano visual (izquierda) y b) corte transversal (derecha) de las películas de NCD sobre W (negro), HfO_2 (rojo), Si (100) (azul) y Si (111) (rosa).

Las películas de UNCD muestran en las micrografías SEM con resultados de espesor de película del W= 117.1 nm, HfO_2 = 143.9 nm, Si (100) = 172.1 nm y para Si (111) = 172.8 nm. El crecimiento de las películas de UNCD sobre las superficies de HfO_2 y Si (100) se observaron cúmulos de granos de UNCD, para HfO_2 se llega a observar más concentración de los cúmulos que en Si (000), mientras que para W y Si (111) se aprecia una película densa y muy uniforme (F. Klauser, et.al., 2010). La señal típica del diamante en 1333 cm^{-1} no es apreciable en los espectros Raman de las películas de UNCD debido que la energía del láser es insuficiente para excitar los enlaces químicos C-C de hibridación sp^3 de las películas de UNCD, superponiéndose las señales de los enlaces C-C de hibridación sp^2 ante la señal de los enlaces químicos C-C de hibridación sp^3 . Para una caracterización óptima de los enlaces químicos C-C de hibridación sp^3 por espectroscopía Raman de las películas de UNCD, para ver la señal del diamante es recomendable analizarse con un láser con energía de excitación en el UV de 244 nm de longitud de onda.

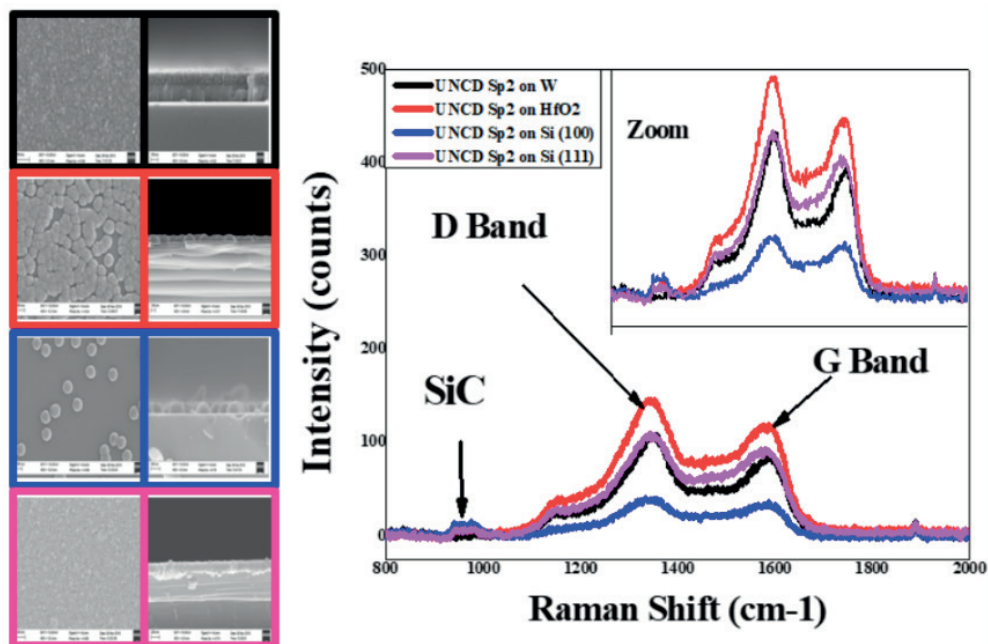


Figura 11. Micrografías SEM, a) plano visual (izquierda) y b) corte transversal (derecha) de las películas de UNCD sobre W (negro), HfO₂ (rojo), Si (100) (azul) y Si (111) (rosa).

La figura 11 muestra la diferencia entre las señales de espectroscopía Raman para las películas de MCD, NCD y UNCD sobre Si (111). El pico definido centrado a 1333 cm⁻¹ se relaciona con los enlaces químicos C-C con hibridación sp³ para las películas de MCD y NCD. La película delgada de UNCD muestra dos bandas principales, una señal a 1344 cm⁻¹ correspondiente a la banda D y la otra a 1589 cm⁻¹ correspondiente a la banda G que es asociada a los enlaces químicos C-C de hibridación sp², al igual que la señal del Trans-Poliacetileno (T-Pa) localizados entre las fronteras de granos.

En base a los resultados obtenidos en las micrografías SEM se resumen en la tabla 3 el espesor de las películas de MCD, NCD y UNCD.

Tabla 3 Relación de resultados obtenidos según los parámetros establecidos para el crecimiento de MCD, NCD Y UNCD sobre W, HfO₂, Si (100) y Si (111).

	W/Si		HfO ₂ /Si		Si (100)		Si(111)	
	Esp* (nm)	TG** (nm)	Esp (nm)	TG (nm)	Esp (nm)	TG (nm)	Esp (nm)	TG (nm)
MCD	2658	1432	1765	1323	2142	1697	1614	1336
NCD	557.43	337.25	426.5	479.8	492.3	772.7	454.3	370.6
UNCD	117.1	~3-5	143.9	~3-5	172.1	~3-5	172.8	~3-5

*Espesor (Esp)

**Tamaño de grano (TG)

En resumen, el crecimiento de las películas delgadas de MCD, NCD y UNCD sobre los sustratos de W, HfO₂, Si (100) y Si (111), se relaciona una velocidad de crecimiento mayor para las reacciones utilizadas en el crecimiento de películas de MCD y NCD para los sustratos de W y Si (100), sin embargo, sobre Si (100) se aprecia una película de NCD desuniforme con cúmulos de cristales y cristales aislados. La velocidad de reacción para el crecimiento de películas delgadas de NCD sobre HfO₂ y Si (111) es similar, también, es apreciable que la película de NCD sobre Si (111) se encuentra uniforme sobre toda la superficie. En las películas delgadas de UNCD solo se muestra una gran uniformidad sobre los sustratos de W de Si (111). Los resultados anteriores del crecimiento de las películas delgadas de MCD, NCD y UNCD sobre los distintos sustratos (ver figura 26), fueron comparados con el análisis de energía de activación con la ecuación de Arrhenius (Barboza, 2014):

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Ecuación 1.

Donde Ea es la energía de activación, K es el espesor, R la constante de los gases, A es un factor frecuencia y T es la temperatura experimental del sustrato.

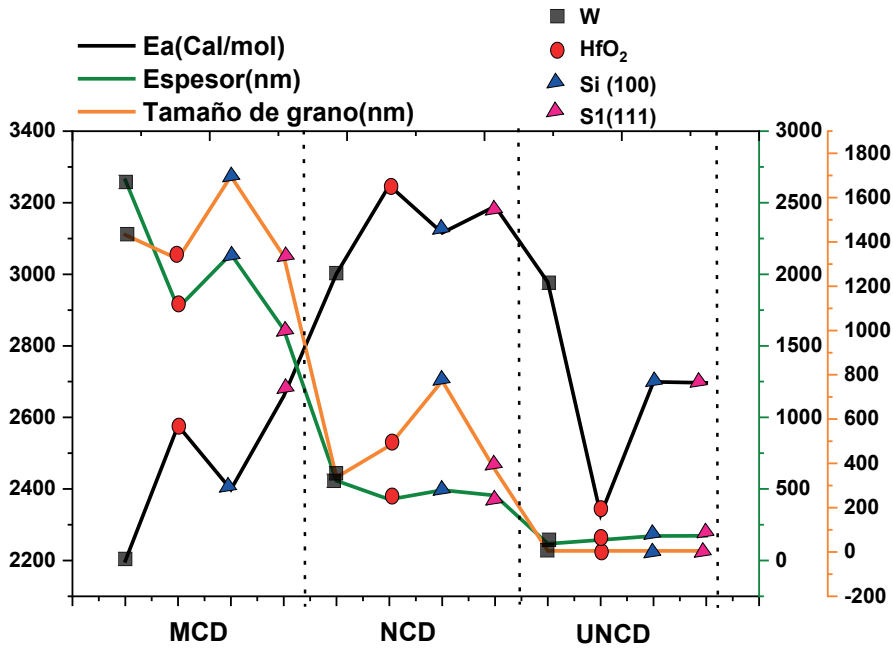


Figura 12 Análisis Comparación de energía de activación con tamaño de grano y el sustrato.

Diferencias entre películas de MCD, NCD y UNCD

En la figura 13 se muestran micrografías SEM de las películas de MCD, NCD y UNCD crecidas sobre Si (111). La columna a) corresponden al plano visual y la columna b) corresponde al plano del corte transversal. Las micrografías SEM fueron analizadas usando el software *image J*. El tamaño de grano observado para MCD es de $1\mu\text{m}$ y para NCD 500 nm.

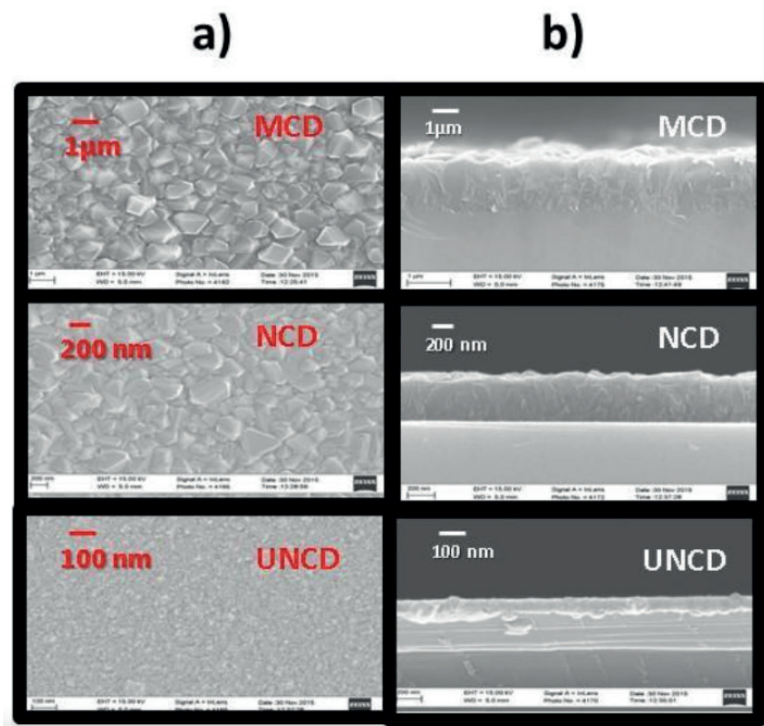


Figura 13 Micrografías SEM, a) plano visual (izquierda) y b) corte transversal (derecha) de las películas de MCD, NCD y UNCD crecidas sobre Si (111).

El tamaño de grano de las películas delgadas de UNCD fue calculada utilizando 2 modelos a partir de la deconvolución del espectro Raman y utilizando la ecuación de Debye-Shcerrer, las cuales se desarrollan en el análisis Raman y XRD.

La figura 14 muestra los espectros típicos para las películas delgadas de MCD, NCD y UNCD. Las diferentes señales en los espectros Raman están indicadas en líneas cortadas verticales. El pico definido centrado a 1332 cm^{-1} está relacionado a los enlaces químicos C-C con hibridación sp^3 en el caso de MCD y NCD. La película delgada de UNCD muestra dos bandas principales, una señal a 1344 cm^{-1} que es asociada a la banda D y la otra señal Raman a 1589 cm^{-1} correspondiente a la banda G que es asociada a los enlaces químicos C-C de hibridación sp^2 enlazados entre las fronteras de granos, y también incluye la típica señal que corresponde a la presencia de moléculas T-Pa, entre las fronteras de grano.

Las intensidades de los picos a 1332 cm⁻¹, señal característica del diamante para Raman visible, se observa reducida en correlación con el tamaño de grano que va de las películas delgadas de MCD a UNCD (Ager III, et.al. 1991; K.W. Sun, et.al. 2008). El espectro Raman muestra más de tres señales. Una a 1142 cm⁻¹, correspondiente a moléculas de T-Pa, otros a 1250 cm⁻¹ correspondiente al VDOS, la cual es típica en los diamantes de tamaño pequeño, y el último a 1480 cm⁻¹ correspondiente a T-Pa y TaC (T. Hao, et.al. 2006). Es visible otra señal Raman que aparece entre 940 cm⁻¹ a 953 cm⁻¹ la cual es característica de la formación de SiC en la superficie del Si, lo cual ocurre durante el crecimiento de diamante (J.C. Burton, et.al., 1998; T.S. Perova 2010).

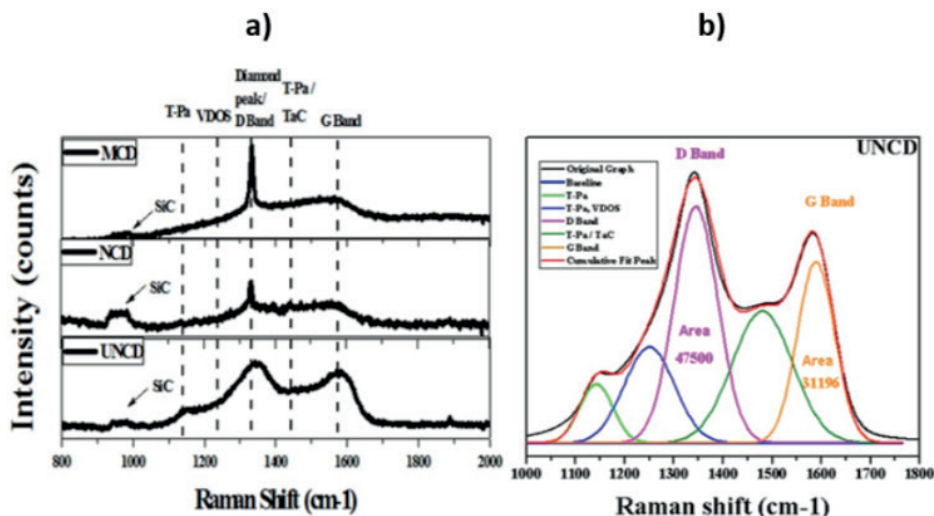


Figura 14. Se muestran espectros Raman excitados con un láser de 532 nm, a) espectros Raman de películas delgadas de MCD, NCD y UNCD crecidas sobre Si (111); b) Se muestra la deconvolución del espectro Raman de la película delgada de UNCD usando software Origine versión 9 con función Gaussian.

La deconvolución del espectro Raman muestra más de tres señales. Una a 1142 cm⁻¹, correspondiente a moléculas de T-Pa, otros a 1250 cm⁻¹ correspondiente al VDOS, la cual es típica en los diamantes de tamaño pequeño, y el último a 1480 cm⁻¹ correspondiente a T-Pa y carbón amorfo tetrahedral (TaC).

Con relación a las intensidades integradas de la banda D y la banda G obtenidas en la deconvolución del espectro Raman es posible determinar tamaño de grano para la película delgada de UNCD por medio de la ecuación general reportada por G. Cançado et al. 2006:

$$L_a (nm) = \frac{560}{E_l^4} \left(\frac{I_G}{I_D} \right)$$

Ecuación 2

Los valores de la tabla I_D e I_G se encuentran en la tabla 4. El tamaño de grano fue de 12 nm aproximadamente siendo calculado por este método.

Tabla 4. Parámetros obtenidos a partir de la deconvolución Raman de la película delgada de UNCD. El área de la banda D (I_D) y la banda G (I_G) obtenidas a partir de la deconvolución fueron usadas para calculadas para calcular el tamaño de grano usando la ecuación 1.

	Centro	FWHM	Area Curva
T-Pa	1142	80	8999
T-Pa/ VDOS	1250	120	21999
D Band	1344	105	47500
T-Pa / TaC	1480	145	36591
G Band	1589	90	31196

En el análisis de cristalinidad por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) se mostró el pico principal a 43.8° 2-teta, correspondiente al diamante en plano (111) el cual se observa una reducción de intensidad debido a la extrema diferencia del tamaño de grano y espesor entre las películas delgadas de MCD, NCD y UNCD. También es apreciable un pico a 75.5° 2-teta corresponde al plano (220) y el pico a 91.5° 2-teta corresponde al plano (311). En el caso de las películas delgadas de UNCD no es apreciable el plano (311) debido al tamaño de la nano-escala del grano de diamante (ver figura 15). Todos los picos fueron indexados a la carta cristalográfica PDF #06-067517 correspondiente a la red cristalina del diamante.

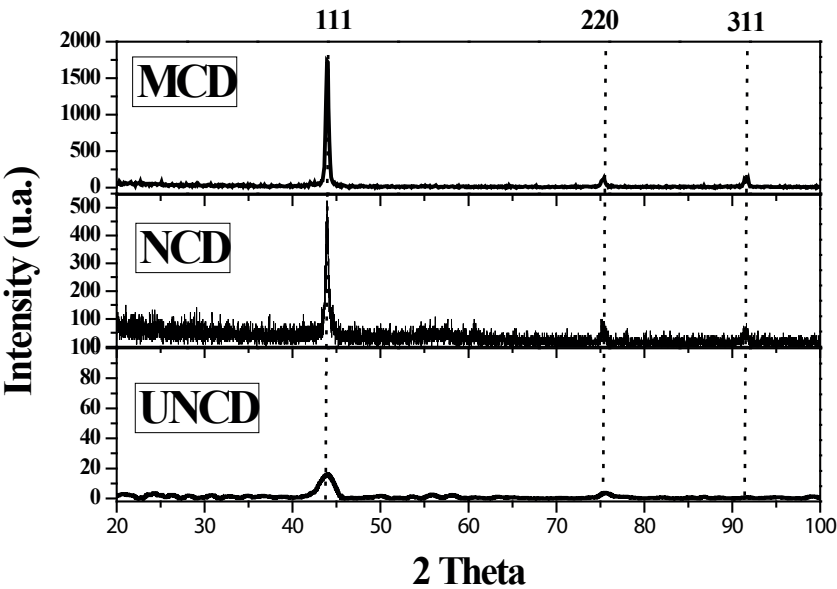


Figura 15. Resultados XRD de las películas delgadas de MCD, NCD y UNCD crecidas sobre Si (111). El pico a 43.8° 2 Teta corresponde al plano (111) del diamante. El pico a 75.2° 2Teta corresponde al plano (220) y el pico a 91.5° 2Teta corresponde al plano (311) del diamante.

El tamaño de grano para las películas delgadas de UNCD fue obtenida usando la ecuación Debye-Scherrer, ecuación 2:

$$La\ (nm) = \frac{K\lambda}{\beta\ Cos\ \theta}$$

Ecuación 3

Donde *La* es el tamaño de grano, *k* es un factor de corrección (0.89), *λ* es la longitud de onda de la fuente de rayos-X (1.542 Å), *β* es el ancho a medio máximo del pico utilizado para calcular el tamaño de grano, y *θ* es el ángulo de difracción. Usando la reflexión del plano (111), se determinó un tamaño de grano de 8 nm, mientras que en el plano (220) indica el cálculo un tamaño de grano de 16 nm, obteniendo un tamaño medio de aproximadamente 12 nm, lo cual corrobora el resultado obtenido por la ecuación general de tamaño de grano propuesta por G. Cançado et.al. 2006 (ver tabla 5).

Tabla 5. Parámetros obtenidos usados en la ecuación 3 (Debye-Scherrer) para calcular el tamaño de grano.

Muestra	2 theta	Intensidad (I)	FHWM (β)	Tamaño de grano (nm)
UNCD	43.8	15.8	1.0	8
UNCD	75.5	3.0	0.6	16
Tamaño de grano medio				12

2. Crecimiento de películas de UNCD por HFCVD + Bias Enhance Nucleation – Bias Enhance Growth (BEN-BEG).

El proceso más común para preparar un sustrato para el crecimiento de películas delgadas de diamantes es el proceso de semillado de ND’s, el cual consiste en la inserción de nanopartículas sobre la superficie del sustrato expuestas en un solvente y en un sistema de sonicación previos al crecimiento de diamante. El proceso de sembrado provee un buen proceso para el trabajo científico, sin embargo, agrega un costo adicional al proceso comercial de crecimiento de películas de diamante. El proceso BEN (Bias Enhance Nucleation) involucra establecer un campo eléctrico entre el electrodo de polarización positiva en la cámara de HFCVD o una superficie metálica conectada a tierra y otro electrodo de polarización negativa conectada al sustrato para atraer los iones cargados positivamente de un plasma producido por un acoplamiento de la energía eléctrica de la mezcla de gases, utilizada para hacer crecer las películas de diamante. El presente proceso ha sido desarrollado para HFCVD y Alcantar-Peña J.J., et al. en el 2017 describe el proceso BEN-BEG como una alternativa para sustituir el proceso de semillado de ND’s acelerando átomos de carbono hasta impactarse en el sustrato incorporándose sustitucionalmente. El presente proceso describe la generación de un campo eléctrico entre los filamentos y el sustrato. En los siguientes resultados se utilizaron sustratos de W sobre Si.

El diseño experimental plantea distintos tiempos de tratamiento de nucleación (BEN) partiendo de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5 hrs, y dos horas más de crecimiento (BEG) de la película de UNCD bajo condiciones usuales de flujo de gas de H₂ (49%), CH₄ (2%) and Ar (49%). Ver tabla 6.

Tabla 6. Condiciones de BEN-BEG.

Tiempo de nucleación BEN (hrs)	Tiempo de crecimiento BEG (hrs)
0.5	2
1.0	2
1.5	2
2.0	2
2.5	2

Como se comentó anteriormente, el procedimiento de nucleación “BEN” se lleva a cabo fijando un campo eléctrico fijando la corriente a 1.5 A y aproximadamente 220 Volts, este procedimiento se recomienda llevarlo gradualmente con incrementos en periodos de 5 min, en a) de la figura 15 se muestra el arreglo del reactor, en b) el gráfico del comportamiento del voltaje respecto al tiempo y en c) una imagen de un experimento aplicando la técnica BEN-BEG en el cual se observa el plasma generado por el impacto de los átomos ionizados en la superficie del calefactor del sustrato.

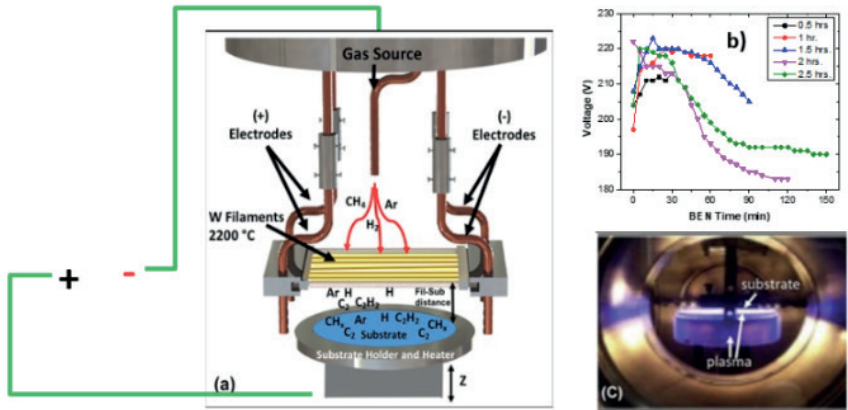


Figura 15. a) Esquema de reactor HFCVD aplicando un campo eléctrico para el proceso BEN-BEG. b) Variación del voltaje hasta 220 Volts en periodos de 5 min, a 1.5 A de corriente fija, c) Imagen interna del reactor durante la reacción por BEN-BEG.

Los siguientes resultados describen la evolución del crecimiento de películas de diamante ultranano-cristalino por proceso BEN-BEG con tiempos de nucleación desde 0.5 h, 1h, 1.5 h, 2 h y 2.5 h incluyendo para cada una un tiempo de crecimiento de 2 horas. En la figura 16 se muestran los espectros Raman y las micrografías SEM correspondientemente.

En las micrografías SEM se aprecia una clara evolución desde 0.5 h observando la presencia de pequeñas zonas de crecimiento de estructuras tipo coliflor sobre el sustrato, es claro observar que durante se aplique un mayor tiempo de nucleación aplicando el campo eléctrico “BEN”, esto aumenta la densidad de las películas de diamante. Por otro lado, los espectros Raman fueron medidos en tres puntos del sustrato de 4in en el centro (negro), la orilla (azul) y en un punto medio entre la orilla y el centro (rojo). A 0.5 h se observa la presencia de una banda ancha con un máximo en los $\sim 720\text{ cm}^{-1}$ asociados a CW (carburo de tungsteno) actuando como sitios de nucleación para las películas de diamante, y después a partir de la hora 1 las señales comienzan a ser opacadas por las señales típicas de las películas de UNCD. También, se observa una diferencia con respecto a las intensidades, lo cual se asocia diferencias entre cantidad de material y esto mismo fue confirmado por medición por corte transversal en SEM y conforme aumenta el tiempo del tratamiento de BEN-BEG hasta 2.5 horas se observa una uniformidad en los espectros Raman, por lo que se asume que se obtiene una película con espesor más o menos uniforme.

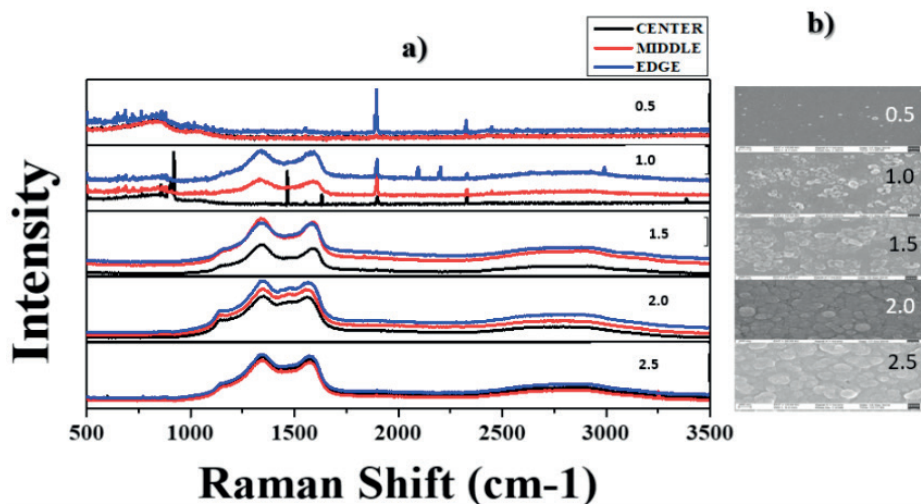


Figura 16. a) Espectroscopía Raman de la evolución en los crecimientos de películas de UNCD sobre W de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5 hrs; b) micrografías SEM de las muestras correspondientes a los espectros.

CONCLUSIONES

La técnica HFCVD ha sido de gran aporte para el desarrollo de tecnología de distintos tipos de materiales basados en carbono, principalmente para el crecimiento de películas de diamante. La técnica HFCVD se describe como una técnica versátil en crecimiento de películas de diamante en sus distintos tamaños anteriormente mencionados MCD, NCD y UNCD, y estas mismas han sido posible crecerse sobre distintos sustratos metálicos y no metálicos ampliando el panorama de aplicaciones en áreas como: medicina, electrónica,

mecánica, entre otras. Por otro lado, al ejecutar el proceso BEN-BEG en el reactor HFCVD es considerado con asertividad como una alternativa que permitiría mitigar gastos relevantes al proceso de sembrado de semillas como (solventes y suspensión de ND's). La técnica HFCVD es y seguirá siendo muy prometedora en investigación y desarrollo de mucha tecnología en múltiples áreas.

REFERENCIAS

Ager III, J. W., Veirs, D. K., & Rosenblatt, G. M. (1991). Spatially resolved Raman studies of diamond films grown by chemical vapor deposition. *Physical Review B*, 43(8), 6491.

Alcantar-Peña, J. J., de Obaldia, E., Montes-Gutierrez, J., Kang, K., Arellano-Jimenez, M. J., Ortega Aguilar, J. E., Suchy G. P., Berman-Mendoza D., Garcia R., Yacaman M.J., Auciello, O. (2017). Fundamentals towards large area synthesis of multifunctional Ultrananocrystalline diamond films via large area hot filament chemical vapor deposition bias enhanced nucleation/bias enhanced growth for fabrication of broad range of multifunctional devices. *Diamond and Related Materials*, 78, 1-11.

Alcantar-Peña, J. J., Montes, J., Arellano-Jimenez, M. J., Aguilar, J. O., Berman-Mendoza, D., García, R., ... & Auciello, O. (2016). Low temperature hot filament chemical vapor deposition of Ultrananocrystalline Diamond films with tunable sheet resistance for electronic power devices. *Diamond and Related Materials*, 69, 207-213.

Ashfold, M. N., May, P. W., Rego, C. A., & Everitt, N. M. (1994). Thin film diamond by chemical vapour deposition methods. *Chemical Society Reviews*, 23(1), 21-30.

Bigelow, W. C. (2017). Some Interesting Facts About Vacuum Pumps and Rate of Evacuation. *Microscopy Today*, 25(4), 28-33.

Burton, J. C., Sun, L., Pophristic, M., Lukacs, S. J., Long, F. H., Feng, Z. C., & Ferguson, I. T. (1998). Spatial characterization of doped SiC wafers by Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 84(11), 6268-6273.

Cançado, L. G., Takai, K., Enoki, T., Endo, M., Kim, Y. A., Mizusaki, H., ... & Pimenta, M. A. (2006). General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied physics letters*, 88(16).

Chandran, M. (2019). Synthesis, Characterization, and applications of diamond films. In *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites* (pp. 183-224). Elsevier.

Choy, K. L. (2003). Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in materials science*, 48(2), 57-170.

Frenklach, M., & Spear, K. E. (1988). Growth mechanism of vapor-deposited diamond. *Journal of Materials Research*, 3(1), 133-140.

Fuentes-Fernandez E.M.A., Alcantar-Peña J.J., Lee G., Boulom A., Phan H., Smith B., Nguyen T., Sahoo S., Ruiz-Zepeda F., Arellano-Jimenez M.J., Gurman P., Martinez-Perez C.A., M.J. Yacaman, Katiyar R.S., and Auciello O. Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via Hot Filament Chemical Vapor Deposition for scaling to large area applications, *Thin Solid Films*, 603(2016) 62.

Hao, T., Zhang, H., Shi, C., & Han, G. (2006). Nano-crystalline diamond films synthesized at low temperature and low pressure by hot filament chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 201(3-4), 801-806.

Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD) System. (2021). Lugar de la publicación: <https://www.bluewavesemi.com/product/hot-filament-chemical-vapor-deposition-system/>.

Jiang, L., Chen, X., Wang, X., Xu, L., Stubhan, F., & Merkel, K. H. (1999). a-SiCx: H films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature used for moisture and corrosion resistant applications. *Thin Solid Films*, 352(1-2), 97-101.

Kafizas, A., Carmalt, C. J., & Parkin, I. P. (2013). CVD and precursor chemistry of transition metal nitrides. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(13-14), 2073-2119.

Klauser, F., Steinmüller-Nethl, D., Kaendl, R., Bertel, E., & Memmel, N. (2010). Raman studies of nano- and ultra-nanocrystalline diamond films grown by hot-filament CVD. *Chemical Vapor Deposition*, 16(4-6), 127-135.

Lee, S. T., Lin, Z., & Jiang, X. (1999). CVD diamond films: nucleation and growth. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 25(4), 123-154.

Lukaszewicz, K. (2011). Review of nanocomposite thin films and coatings deposited by PVD and CVD technology. *Nanomaterials*, 145-163.

Maharizi, M., Peleg, D., Seidman, A., & Croitoru, N. (1999). GROWTH OF AMORPHOUS DIAMOND-LIKE CARBON (DLC) FILMS. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 1(4), 65-68.

Manawi, Y. M., Ihsanullah, Samara, A., Al-Ansari, T., & Atieh, M. A. (2018). A review of carbon nanomaterials' synthesis via the chemical vapor deposition (CVD) method. *Materials*, 11(5), 822.

Mori, T., Sakurai, T., Sato, T., Shirakura, A., & Suzuki, T. (2016). Growth process of hydrogenated amorphous carbon films synthesized by atmospheric pressure plasma enhanced CVD using nitrogen and helium as a dilution gas. *Japanese journal of applied physics*, 55(4), 045503.

Munoz, R., & Gómez-Aleixandre, C. (2013). Review of CVD synthesis of graphene. *Chemical Vapor Deposition*, 19(10-11-12), 297-322.

Nemanich, R. J., Buehler, E. C., LeGrice, Y. M., Shroder, R. E., Parsons, G. N., Wang, C., Lucovsky G., & Boyce, J. B. (1989). Raman Scattering from Microcrystalline Films: Considerations of Composite Structures with Different Optical Absorption Properties. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 164, 265.

Perova, T. S., Wasyluk, J., Kukushkin, S. A., Osipov, A. V., Feoktistov, N. A., & Grudinkin, S. A. (2010). Micro-Raman mapping of 3c-sic thin films grown by solid-gas phase epitaxy on Si (111). *Nanoscale research letters*, 5, 1507-1511.

Products overview. (2022). Lugar de la publicación: <http://www.thindiamond.com/uncd-products/products-overview/>

Shen, P. C., Lin, Y., Wang, H., Park, J. H., Leong, W. S., Lu, A. Y., Palacios, T. & Kong, J. (2018). CVD technology for 2-D materials. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 65(10), 4040-4052.

Sommer, M., & Smith, F. W. (1990). Activity of tungsten and rhenium filaments in CH₄/H₂ and C₂H₂/H₂ mixtures: Importance for diamond CVD. *Journal of materials research*, 5, 2433-2440.

Spherical Chambers. (2022). Lugar de la publicación: https://www.lesker.com/newweb/chambers/std_sphericalchamber.cfm.

Sun, K. W., Wang, J. Y., & Ko, T. Y. (2008). Raman spectroscopy of single nanodiamond: Phonon-confinement effects. *Applied Physics Letters*, 92(15).

Terranova, M. L., Sessa, V., & Rossi, M. (2006). The world of carbon nanotubes: an overview of CVD growth methodologies. *Chemical Vapor Deposition*, 12(6), 315-325.

Tsutsumoto, T. (1998). Improvement of Ta filament for diamond CVD. *Thin Solid Films*, 317(1-2), 371-375.

Venkataraman, A., Amadi, E. V., Chen, Y., & Papadopoulos, C. (2019). Carbon nanotube assembly and integration for applications. *Nanoscale research letters*, 14, 1-47.

Vispute, R.D. (2023). Hot Filament CVD System. In: <https://www.bluewavesemi.com/film-deposition-equipment-manufacturer-products-and-services/hot-filament-cvd-system>

Wang, C. S., Tong, G. H., Chen, H. C., Shih, W. C., & Lin, I. N. (2010). Effect of N₂ addition in Ar plasma on the development of microstructure of ultra-nanocrystalline diamond films. *Diamond and related materials*, 19(2-3), 147-152.

Weston, G. F. (1984). Developments in high-vacuum pumps. *Physics in Technology*, 15(1), 37.

Yang, B., Gao, L., Xue, M., Wang, H., Hou, Y., Luo, Y., ... & Xie, Y. (2021). Experimental and simulation research on the preparation of carbon nano-materials by chemical vapor deposition. *Materials*, 14(23), 7356.

Zhai, Z., Shen, H., Chen, J., & Sun, L. (2018). Hydrogen influence on the properties of amorphous carbon films for transparent conductive electrode by HFCVD. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 14277-14284.

Zhai, Z., Shen, H., Chen, J., Jiang, Y., & Tang, Q. (2017). Investigation of substrate temperature and cooling method on the properties of amorphous carbon films by hot-filament CVD with acetylene. *Carbon*, 117, 322-330.