

## CAPÍTULO 4

# TÉCNICA DE DEPÓSITO POR VAPOR QUÍMICO ASISTIDO POR PLASMA DE MICROONDAS (MPCVD)

*Fecha de aceptación: 02/05/2025*

### **Pablo Alfonso Tirado Cantú**

Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial. Av. Playa, Av. Pie de la Cuesta No. 702, Desarrollo San Pablo, 76125 Santiago Querétaro, Qro.

Department of Materials Science and Engineering, University of Texas at Dallas, Richardson, TX 75080, USA

MPCVD: un generador de microondas, una cámara de reacción de vacío, gases precursores como metano e hidrógeno, y un sustrato sobre el que se deposita el material. El plasma de microondas se genera aplicando energía de microondas a los gases precursores, creando un estado altamente ionizado que permite que las especies químicas reaccionen más fácilmente en la superficie del sustrato.

Se destacan los beneficios del uso de MPCVD, como la capacidad para controlar el tamaño de grano y la pureza del material depositado mediante la regulación de parámetros de proceso como la potencia de microondas, la presión en la cámara, y la composición de los gases. Esto es particularmente importante para aplicaciones en las que las propiedades del material, como la conductividad térmica y la dureza, dependen del tamaño de grano y la estructura cristalina.

El capítulo explora varios ejemplos de materiales que se pueden sintetizar utilizando MPCVD, con un enfoque particular en las películas de diamante

### **RESUMEN**

El capítulo tres analiza la técnica de Depósito por Vapor Químico Asistido por Plasma de Microondas (MPCVD, por sus siglas en inglés), que es fundamental para la síntesis de películas delgadas de materiales como el diamante policristalino. MPCVD utiliza un generador de microondas para crear un plasma que disocia los gases precursores, facilitando el crecimiento de la película delgada en la superficie del sustrato. Este proceso es especialmente útil para depositar materiales que requieren una gran energía de activación o que son sensibles a la temperatura.

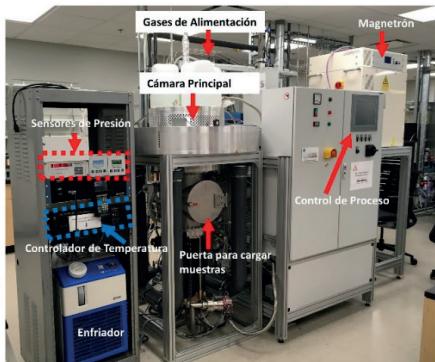
El capítulo comienza describiendo los componentes básicos de un sistema

policristalino. Se explica cómo las condiciones de proceso pueden ajustarse para producir películas de diamante con diferentes tamaños de grano, desde microcristalinos hasta nanocristalinos, y cómo estas variaciones afectan las propiedades mecánicas, térmicas y electrónicas del material. También se discuten otras aplicaciones de MPCVD, como la síntesis de nanotubos de carbono y otros materiales de carbono avanzados.

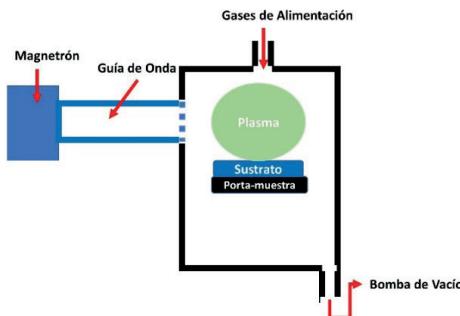
Además, se abordan las ventajas y desventajas de la técnica MPCVD. Las ventajas incluyen la capacidad de producir materiales de alta pureza con propiedades controladas, así como la flexibilidad para ajustar las condiciones de proceso para diferentes aplicaciones. Sin embargo, también se mencionan desafíos como el alto costo del equipo y la necesidad de un control preciso de los parámetros de proceso para evitar la formación de defectos.

## INTRODUCCIÓN

La técnica de vapor químico asistido por plasma de microondas (MPCVD, por sus siglas en inglés) es otra variante de la técnica de CVD creada en 1983 en Japón por el grupo del Dr. Yoichiro Sato con el objetivo de crecer películas delgadas de diamante (Kamo, et.al. 1983; Ferro, 2002). En el capítulo anterior se había descrito la técnica HFCVD, en la cual se utilizan un arreglo de resistencias de W que ayuda a romper los gases precursores ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , Ar) en distintos radicales ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , CH,  $\text{C}_2$ , H,  $\text{Ar}^+$ ). En el presente capítulo se describirá la técnica de MPCVD la cual utiliza un generador de microondas (magnetrón) con el objetivo de disociar los gases precursores creando una nube de radicales que inducirán la nucleación en la superficie del sustrato formando la película de diamante (Ferro, 2002). Un reactor MPCVD consta típicamente de una cámara de reacción sometida a presiones bajas (presiones subatmosféricas), un generador de microondas (magnetrón), un porta-sustratos con fuente de calor y control de temperatura, sistemas de control de flujo de gases de alimentación y sistema de vacío. La frecuencia de microondas más común utilizada en reactores MPCVD es de 2.45 GHz, sin embargo, recientemente se han empezado a fabricar reactores con frecuencia de 915 MHz ya que una frecuencia menor permite la construcción de reactores más grandes. Las velocidades de crecimiento con la técnica de MPCVD oscilan entre 0.1-10  $\mu\text{m/h}$ , y se ha reportado crecimiento de películas de diamante por medio de esta técnica en obleas de hasta 20 cm de diámetro (Ferro, 2002). La Figura 1 muestra una imagen y un esquema de un reactor MPCVD marca IPLAS de frecuencia de 915 MHz con capacidad para obleas de 20 cm de diámetro, ubicado en el Laboratorio del Dr. Auciello en la Universidad de Texas en Dallas (UTD).



(a)



(b)

**Figura 1.** a) Imagen de un reactor MPCVD marca IPLAS ubicado en la Universidad de Texas en Dallas con capacidad para crecer películas de diamante en obleas de hasta 20 cm de diámetro y b) esquema general del reactor MPCVD

## MECANISMO DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE DIAMANTE

Para mecanismo en el crecimiento de diamante micro- ( $\geq 1 \mu\text{m}$ , MCD) y nanocrystalino (10-100 nm, NCD) por la técnica de MPCVD obedece al mismo mecanismo que se usa en la técnica HFCVD utilizando una mezcla de metano diluido en hidrógeno ( $\text{CH}_4$  1-2%,  $\text{H}_2$  98-99%). Los gases percusores previamente mencionados son disociados en radicales libres  $\text{CH}_x$  ( $x=3, 2, 1, 0$ ) y  $\text{H}^+$  por medio de impactos de los gases percusores con electrones libres en el caso de la técnica de MPCVD. Las especies reactivas se difunden a la superficie del sustrato formando una película de carbono (diamante bajo las condiciones apropiadas). La presencia de hidrógeno atómico es crítica durante el crecimiento de películas de diamante, ya que el hidrógeno atómico ( $\text{H}^+$ ) permite la abstracción de átomos de hidrógeno de las moléculas de metano ( $\text{CH}_4$ ), formando radicales metilos ( $\text{CH}_3$ ) los cuales se asociarán a una partícula de diamante presente en el sustrato (semilla) permitiendo el crecimiento de películas de diamante (Ferro, 2002). Otro papel fundamental que juega el hidrógeno atómico durante el crecimiento de diamante es que el hidrógeno atómico erosiona preferencialmente el grafito depositado en el sustrato. Angus et. al. (1968), realizaron un tratamiento térmico con hidrógeno atómico post crecimiento de una muestra de diamante con grafito a 1033 °C, 50 atm por 7 horas y encontraron que después del tratamiento se erosionó el 99.90% del grafito y el 0.22% del diamante en la muestra, en relación con estos resultados se deriva el uso de altos porcentajes de hidrógeno en relación con el metano ( $\text{CH}_4$  1-2%,  $\text{H}_2$  98-99%) (Angus, et.al., 1968). La Figura 2 muestra el esquema del mecanismo general del crecimiento de películas de diamante.

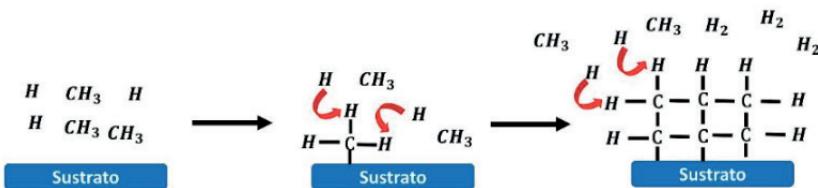


Figura 2. Mecanismo de Crecimiento de Películas de Diamante.

El diamante ultra-nanocristalino (UNCD) es una película de diamante policristalina con tamaños de grano de 2-5 nm, convirtiéndola en la película de diamante con el tamaño de grano más pequeño hasta la fecha. El UNCD fue descubierto en Argonne National Laboratories por el grupo del Dr. Auciello, y fue crecido por medio de la técnica de MPCVD utilizando una atmósfera rica en argón con concentraciones bajas de metano como fuente de carbono (Ar 99%, CH<sub>4</sub> 1%). Esta composición de gases de alimentación permite formar radicales C<sub>2</sub> en el plasma los cuales tienen una alta rapidez de nucleación debido a su baja energía de nucleación (6 kJ/mol), permitiendo formar cristales de diamante en el rango de 2-5 nm (Auciello and Sumant, 2010). El pequeño tamaño de grano del UNCD permite recubrir conformalmente estructuras tridimensionales en la escala micro, mientras que conserva las propiedades principales del diamante como su dureza extrema, el coeficiente de fricción más bajo conocido (0.02), resistencia al ataque químico de la mayoría de los ácidos y bases y alta biocompatibilidad (Auciello, et.al. 2014; Auciello, 2017; Sumant 2005).

El crecimiento de UNCD se realiza por medio de las técnicas de MPCVD y HFCVD (depósito por vapor químico por medio de filamentos calientes, por sus siglas en inglés), utilizando una mezcla de metano (CH<sub>4</sub>), argón (Ar) e hidrógeno (H<sub>2</sub>) bajo las condiciones apropiadas de presión, temperatura de sustrato y potencia de microondas generando un plasma rico en radicales C<sub>2</sub> los cuales forman las películas de UNCD al adherirse al sustrato. El mecanismo con el que se forman los radicales C<sub>2</sub> dentro del plasma creado está dado por las ecuaciones (1) y (2) (Auciello and Sumant, 2010).

## SELECCIÓN DE SUSTRATOS PARA EL CRECIMIENTO DE DIAMANTE

Un punto importante para tomar en cuenta es la selección del sustrato para crecer películas de diamante. Primeramente, el sustrato debe tener un punto de fusión debajo de la temperatura de trabajo a la que se encontrará expuesta el sustrato (~700°C) (Ferro, 2002). Auciello y Sumant (2010) lograron bajar la temperatura de crecimiento de las películas de UNCD entre 350-400°C, esto es una ventaja que permite el crecimiento de películas de UNCD en una mayor variedad de sustratos. Otros factores críticos por considerar para la selección de sustratos durante el crecimiento de diamante son el coeficiente de expansión térmica, la estabilidad química del sustrato y la capacidad del sustrato para formar

carburos. El coeficiente de dilatación térmica es importante ya que determina la adherencia del diamante en el sustrato, debido a que sustrato tiende a contraerse al enfriarse desde la temperatura de crecimiento (~700°C) hasta temperatura ambiente al finalizar el proceso de crecimiento, mientras que debido al bajo coeficiente de dilatación térmica del diamante, la película no experimentará contracción significativa durante el enfriamiento por lo que seleccionar un sustrato con un coeficiente de dilatación térmica demasiado alto podría resultar en desprendimiento de la película de diamante. La estabilidad química del sustrato es importante ya que el sustrato no debe de experimentar corrosión química o alguna reacción negativa con los gases percusores (Ar, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>) durante el crecimiento, y finalmente es importante que el sustrato pueda formar carburos ya que la capa intermedia de carburo que se tiende a formar durante el crecimiento de diamante facilita la adhesión y nucleación de la película (Ferro, 2002). Recientemente se demostró por el grupo del Dr. Auciello el crecimiento de películas de diamante policristalino desde MCD, NCD y UNCD sobre Óxido de Hafnio (HfO<sub>2</sub>), este logro permitirá la fabricación de dispositivos electrónicos a base de diamante policristalino, el HfO<sub>2</sub> es depositado por la técnica Atomic Layer Deposition (ALD, por sus siglas en inglés) la cual será descrita en el próximo capítulo, esta capa del HfO<sub>2</sub> es de aproximadamente ~40 nm de espesor, por lo cual es posible depositar en distintos sustratos y con ello ser utilizado como un buffer que permita el crecimiento de películas de diamante sobre sustratos donde normalmente no sería posible crecer como acero inoxidable, la capa de HfO<sub>2</sub> se utiliza como capa intermedia para el crecimiento de la película de diamante (Alcantar-Peña, 2016). La Tabla 1 muestra una lista de sustratos comunes e indica cuales son aptos para crecer películas de diamante.

**Tabla 1.** Viabilidad de crecimiento de películas de diamante sobre distintos sustratos (Ferro, 2002).

Sustrato	¿Apto para crecer diamante?	Explicación
Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, grafito, Ge, Sn, Pb	No	Estos sustratos no pueden formar carburos, sin dicha capa intermedia el diamante no se puede adherir apropiadamente. En el caso del grafito, la presencia de hidrógeno atómico durante el crecimiento erosionaría el sustrato.
Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt	No	La alta solubilidad de carbono en estos sustratos impide que los átomos de carbono nucleen en la superficie formando la película de diamante.
Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Y, Al, B, Si	Si	Todos estos sustratos forman carburos, permitiendo la nucleación de diamante en la interfase de carburo.

## NUCLEACIÓN DEL SUSTRATO

Un elemento importante para que pueda crecer una película de diamante son las especies reactivas ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_2$ ) generadas en el plasma, las cuales interactuarán con la superficie del sustrato permitiendo la construcción de estructuras tetraédricas tipo  $\text{sp}^3$ . Al utilizar diamante como sustrato no es necesario ningún tratamiento previo ya que la misma estructura de diamante en la superficie actúa como centros de nucleación. Sin embargo, al crecer una película de diamante sobre un sustrato distinto es necesario realizar algún tratamiento previo para inducir centros de nucleación (partículas de diamante y defectos) sobre los cuales pueda crecer la película de diamante. Esto se puede lograr puliendo mecánicamente el sustrato con polvo de diamante o realizando un baño ultrasónico con una suspensión de nano partículas de diamante en el sustrato (semillado) con el objetivo de adherir partículas de diamante en la superficie del sustrato (Ferro, 2002). Otro método alterno para nuclear la superficie del sustrato consta del proceso de nucleación inducida por polarización (BEN, por sus siglas en inglés), en donde se somete el sustrato a un voltaje negativo en presencia de los gases percusores por un tiempo determinado con el objetivo de que los iones formados por el plasma ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ) impacten la superficie del sustrato generando defectos sobre los cuales puede nuclear la película de diamante. Esta técnica tiene la ventaja de que permite eliminar la necesidad de realizar el semillado húmedo en el sustrato previo al crecimiento de diamante lo cual podría reducir los costos de crecimiento, y además permitiría nucleares estructuras tridimensionales, puntas de emisión de campos y materiales porosos que podrían dañarse con el baño ultrasónico. La desventaja de este método es que solo es posible aplicarlo en superficies conductoras. El grupo del Dr. Auciello ha tenido buenos resultados utilizando la técnica de BEN para crecer diamante ultra nano cristalino (UNCD) sobre tungsteno, obteniendo películas muy densas en un diámetro de 10 cm (Alcantar-Peña, et.al., 2017).

## EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE GASES PERCUSORES, PRESIÓN Y POTENCIA DE MICROONDAS SOBRE LA RAPIDEZ DE CRECIMIENTO Y TAMAÑO DE GRANO EN LAS PELÍCULAS DE DIAMANTE POLICRISTALINO

### Metodología Experimental

Se realizó un estudio detallado para optimizar la rapidez de crecimiento y modular el tamaño de grano de las películas de diamante crecidas por medio de la técnica de MPCVD, variando la presión, composición de los gases percusores y potencia de microondas. El estudio se realizó en los laboratorios del Dr. Auciello en la Universidad de Texas en Dallas (UTD, por sus siglas en inglés), utilizando un reactor MPCVD marca IPLAS de 915 MHz con capacidad para obleas de hasta 20 cm de diámetro (ver Figura 1). Los depósitos de películas de diamante se hicieron sobre sustratos de silicio (1 0 0) los cuales fueron semillados previamente por medio de un baño ultrasónico en una suspensión de partículas

de diamante/metanol con el objetivo de crear centros de nucleación en la superficie donde puedan crecer las películas de diamante. En todas las series experimentales realizadas en este estudio se mantuvieron fijos los siguientes parámetros: la concentración de metano ( $\text{CH}_4$ ), tiempo de crecimiento y temperatura del sustrato. Los valores de estos parámetros se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Parámetros Fijos en el Estudio

Concentración de metano ( $\text{CH}_4$ )	2%
Temperatura del sustrato	700°C
Tiempo de crecimiento	2h

En este estudio se realizaron cuatro series experimentales distintas con el objetivo obtener recetas con una velocidad de crecimiento óptima para todo el rango de tamaño de grano (desde 2-5 nm hasta  $\sim 1\mu\text{m}$ ) de diamante policristalino. Las descripciones de las series experimentales son las siguientes:

1. Serie experimental 1: se varió la concentración de argón (Ar) e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) durante el crecimiento manteniendo la presión a 20 mbar y la potencia de microondas a 1900 W.
2. Serie experimental 2: se varió la presión durante el crecimiento manteniendo la composición de gases percusores y la potencia de microondas fijos.
3. Serie experimental 3: se volvió a variar la concentración de argón (Ar) e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) durante el crecimiento, pero la presión se mantuvo a 60 mbar.
4. Serie experimental 4: se varió la potencia de microondas manteniendo la composición de gases percusores y la presión fija.

La Tabla 3 muestra los parámetros utilizados en cada serie experimental. Posteriormente las películas fueron caracterizadas por medio de espectroscopía Raman (Thermo DXR Raman con haz láser de longitud de onda de 532 nm), difracción de rayos-X (XRD por sus siglas en inglés, Rigaku Ultima III, radiación  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ , 1.542 Å) y microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas in inglés, ZEISS SUPRA-40). Las caracterizaciones de Raman y XRD se realizaron para determinar la presencia de diamante, estructuras en la frontera de granos, cristalinidad y orientación preferencial en las películas. Mientras que las micrografías de SEM muestran la morfología (vista frontal) y espesor (sección transversal) de las películas de diamante.

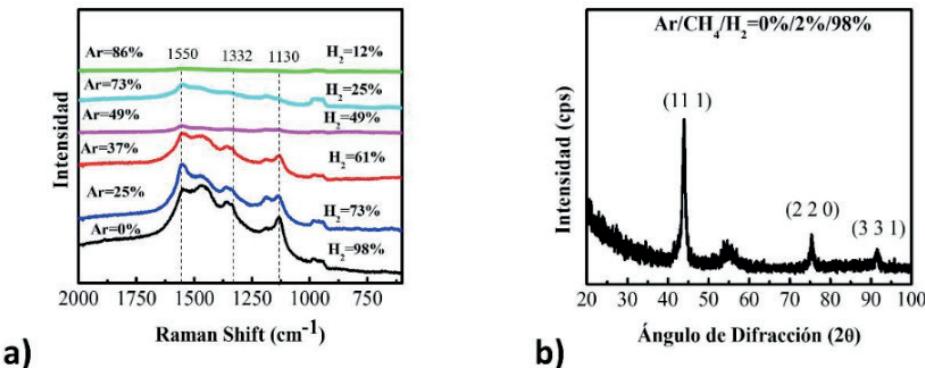
**Tabla 3** Condiciones de Crecimiento en Cada Serie Experimental Realizada en el Estudio.

Serie Experimental	Ar/CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	Presión (mbar)	Potencia de Microondas (W)
1	0%/2%/98%	20	1900
	25%/2%/73%		
	37%/2%/61%		
	49%/2%/49%		
	73%/2%/25%		
	86%/2%/12%		
2	0%/2%/98%	20	1900
		40	
		60	
		80	
3	0%/2%/98%	60	1900
	25%/2%/73%		
	86%/2%/12%		
	98%/2%/0%		
4	0%/2%/98%	60	1900
			2200
			2500

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Serie experimental 1 variando porcentajes de flujos entre H<sub>2</sub> y Ar, con CH<sub>4</sub> y presión constante (20 mbar)

En la serie experimental 1 se establecieron diferentes porcentajes del flujo de argón (Ar, desde 0% hasta 86%) e hidrógeno (H<sub>2</sub>, desde 98% hasta 0%) manteniendo constante la concentración de metano (CH<sub>4</sub>) a 2%, la presión a 20 mbar, la potencia de microondas a 1900 W y un tiempo de crecimiento de 2 horas durante los depósitos de diamante (ver Tabla 3) con el objetivo de observar el efecto de las concentraciones de hidrógeno y argón en la velocidad de crecimiento y tamaño de grano en las películas de diamante. En la Figura 3 se observan a) los espectros Raman de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas composiciones de los gases percusores, b) un difractograma de XRD de la película de diamante crecida con una composición de Ar 0%, CH<sub>4</sub> 2%, H<sub>2</sub> 98%.



**Figura 3.** a) Espectros Raman, b) difracto grama de las películas de diamante crecidas a distintas composiciones de gases percusores a 20 mbar.

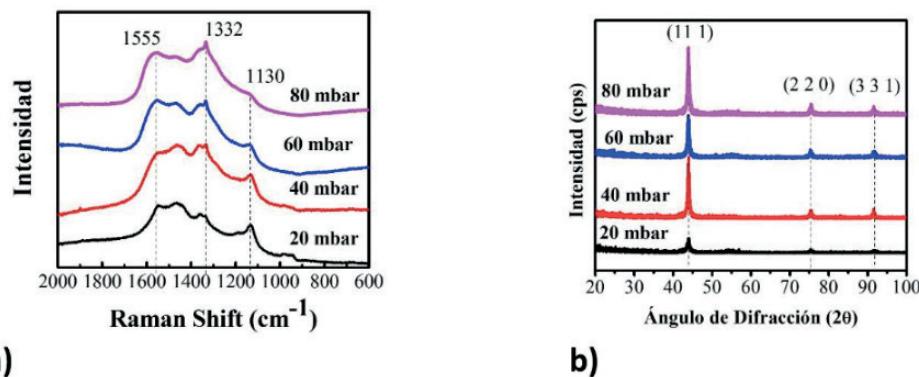
En los espectros Raman se pueden observar las bandas características de las películas de UNCD. En los espectros Raman, a partir de las películas crecidas con un porcentaje de hidrógeno (H<sub>2</sub>) en el rango de 61-98%, se observan las señales típicas de la banda D ( $1550 \text{ cm}^{-1}$ ) atribuida al carbono sp<sup>2</sup>, la banda G ( $1350 \text{ cm}^{-1}$ ) atribuida al desorden indujo carbono sp<sup>2</sup>, las bandas de  $1450 \text{ cm}^{-1}$  y  $1130 \text{ cm}^{-1}$  ambas atribuidas a modos de vibración C=C y C-H en trans-poliacetileno (TPA) respectivamente (Filik, 2005; Fuentes-Fernández, et.al., 2016). Todas estas bandas se deben a las señales de la frontera de grano en las películas UNCD debido a que la señal Raman de los pequeños granos de diamante (2-5 nm) en el UNCD es opacada fácilmente por la señal de las estructuras tipo sp<sup>2</sup> localizadas en la frontera de grano para el análisis con una longitud de onda de 598 nm debido al efecto de resonancia Raman (Birrell, et.al. 2005; Fuentes-Fernández, et.al., 2016). Para las películas crecidas con una concentración de hidrógeno (H<sub>2</sub>) menor o igual a 25% se observó muy poco crecimiento confirmado por una señal muy débil de Raman, indicando que la velocidad de crecimiento de diamante es muy lenta en ese rango de concentraciones de hidrógeno y argón a la presión de 20 mbar. En las películas de diamante policristalino crecidas con altas concentraciones de hidrógeno (61-98%) se esperaría obtener tamaños de grano relativamente grandes (50 nm-1 $\mu\text{m}$ ) de acuerdo con lo reportado en la literatura, por lo que el espectro Raman esperado en estas películas debería de mostrar un pico prominente en  $1332 \text{ cm}^{-1}$  el cual es característico del diamante (Fuentes-Fernández, et.al., 2016; Alcantar-Peña, et.al., 2016), la ausencia de este pico indica que el tamaño de grano de las películas es muy pequeño lo cual se puede deber a una velocidad de crecimiento lenta ya que el tamaño de grano crece conforme aumenta el espesor de la película (Fuentes-Fernández, et.al., 2016).

Las películas fueron caracterizadas por XRD (Figura 3b)) para determinar su cristalinidad y tamaño de grano de acuerdo con la ecuación 3 de Scherrer-Debye (Cullity,

1957) vista en el capítulo anterior. La película crecida con una composición de 98% H<sub>2</sub> y 2% CH<sub>4</sub> fue la única que mostró señal de XRD indicando que el espesor de las demás películas es muy delgado para poder ser caracterizadas por XRD. El difractograma de la película de diamante crecida con una composición de 98% H<sub>2</sub>, 2% CH<sub>4</sub> muestra los picos característicos del diamante en 43.9° (1 1 1), 75.4° (2 2 0) y 91.7° (3 3 1) indicando que la película es en su mayoría de carbono sp<sup>3</sup> (Downs, et.al., 1993). El tamaño de grano estimado aplicando la ecuación de Scherrer-Debye sobre el pico más prominente (1 1 1) es de 14 nm.

### Serie experimental 2 variando de la presión de 20-80mbar.

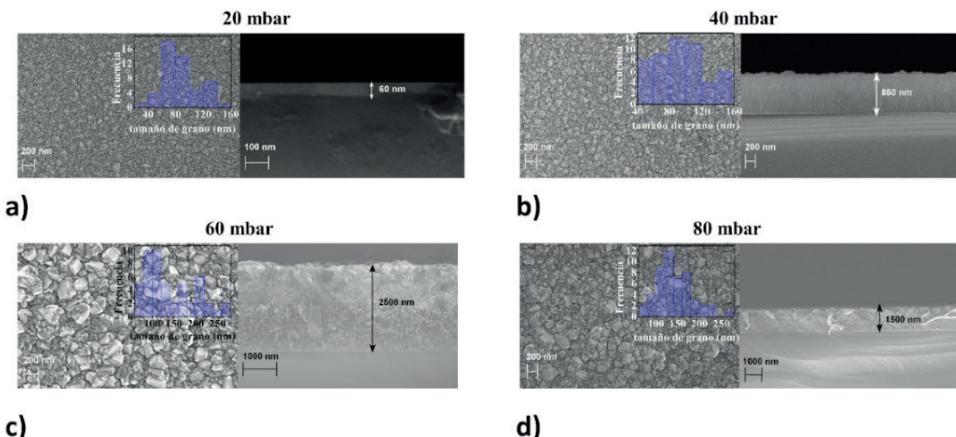
En la serie experimental 2 se buscó analizar la velocidad de crecimiento de las películas de UNCD, para ello se realizaron unas series de experimentos manteniendo la presión en la cámara durante el crecimiento a 20 mbar, 40 mbar, 60 mbar y 80 mbar, se mantuvo fijo el porcentaje de los gases percusores a 98% H<sub>2</sub>, 2% CH<sub>4</sub>, la potencia de microondas a 1900 W y un tiempo de crecimiento de 2 horas (ver Tabla 3). En la Figura 4 se muestran a) los espectros Raman, b) difractogramas, de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas presiones.



**Figura 4.** a) Espectros Raman, b) difractogramas de las películas de diamante policristalino crecidas en el rango de presión de 20-80 mbar con una composición de gases percusores de H<sub>2</sub> 98%, CH<sub>4</sub> 2%.

Los espectros Raman de las películas crecidas a 20 y 40 mbar muestra las bandas típicas del UNCD discutidas anteriormente indicando que el tamaño de grano de estas películas está cerca del rango de 2-10 nm (Birrell, et.al., 2005). Mientras que en los espectros Raman de las películas crecidas a 60 y 80 mbar además de las bandas discutidas anteriormente aparece un pico en 1332 cm<sup>-1</sup> atribuido a carbono tipo sp<sup>3</sup> (Filik, 2005; Fuentes-Fernandez, et.al., 2016) indicando que el tamaño de grano aumentó significativamente en las películas crecidas a esas presiones. En los difractogramas mostrados en la Figura 4 b) se observan únicamente los picos atribuidos al diamante discutidos anteriormente, indicando que no

se formó grafito en ninguna de las películas crecidas. También se observa que aumentó la intensidad de los picos al aumentar la presión indicando que aumentó el espesor y tamaño de grano de las películas al aumentar la presión. Se tomaron micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas crecidas a distintas presiones (Figura 5) con el objetivo de determinar la morfología y espesor de las películas de diamante.



**Figura 5.** Micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas de diamante policristalino crecidas a a) 20, b) 40, c) 60, d) 80 mbar.

En las micrografías de SEM mostradas en la Figura 5 se observa que la morfología de las películas pasa de consistir en una superficie lisa con muchos aglomerados para las películas crecidas a 20 y 40 mbar a una superficie rugosa con tamaño de grano en el orden de cientos de nanómetros para las películas crecidas a 60 y 80 mbar, indicando que el tamaño de grano está aumentando con la presión. Las rapideces de depósito de las películas se estimaron dividiendo el espesor medido con sección transversal de SEM entre el tiempo de depósito (2 horas para todas las películas) y se muestra que la velocidad de crecimiento aumenta rápidamente con la presión en el rango de 20-60 mbar obteniendo con 30nm/h y 1250 nm/h respectivamente, para el caso de la película crecida a 80 mbar la velocidad de crecimiento baja a 750 nm/h, lo cual se puede deber a pérdidas de uniformidad en la película ya que se observó que se reducía el área del plasma al aumentar la presión y a 80 mbar no se alcanzó a cubrir por completo el sustrato. Los tamaños de grano y rapideces de crecimiento obtenidas para cada una de las películas se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Tamaño de Grano y Rapidez de Crecimiento de las Películas de Diamante Crecidas a Distintas presiones.

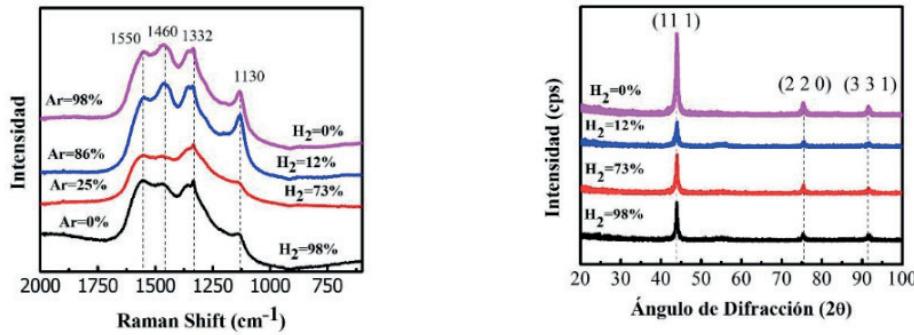
Presión (mbar)	Tamaño de Grano (nm)	Rapidez de Crecimiento (nm/h)
20	14*	30
40	14*	425
60	220-232	1250
80	190-240	750

\*El tamaño de grano fue calculado aplicando la ecuación de Scherrer-Debye a los datos de XRD.

En base a estos resultados, se determinó que la presión óptima para trabajar el sistema MPCVD utilizado es de 60 mbar obteniendo una velocidad de crecimiento máxima de 1250 nm/h y un tamaño de grano en el orden de cientos de nanómetros el cual es esperado para la composición de gases percusores utilizados (98% H<sub>2</sub>, 2% CH<sub>4</sub>) en base a lo reportado en la literatura a composiciones similares<sup>11</sup>. Una vez determinada la presión de trabajo óptima (60 mbar), se procedió con volver a variar la composición de gases percusores a 60 mbar (serie experimental 3) con el objetivo de observar el efecto del tamaño de grano con las concentraciones de argón (Ar) e hidrógeno (H<sub>2</sub>) y poder obtener recetas para crecer películas de diamante policristalino con distintos tamaños de granos a una buena rapidez de depósito (alrededor de cientos de nanómetros por hora).

### **Serie experimental 3 variando porcentajes de flujos entre H<sub>2</sub> y Ar, con CH<sub>4</sub> y presión constante (60 mbar)**

En la serie experimental 3 se establecieron diferentes porcentajes del flujo de argón (Ar, desde 0% hasta 86%) e hidrógeno (H<sub>2</sub>, desde 98% hasta 0%) manteniendo constante la concentración de metano (CH<sub>4</sub>) a 2%, la presión a 60 mbar, la potencia de microondas a 1900 W y un tiempo de crecimiento de 2 horas durante los depósitos de diamante (ver Tabla 3) con el objetivo de observar el efecto de las concentraciones de hidrógeno y argón en la velocidad de crecimiento y tamaño de grano en las películas de diamante. En la Figura 6 se observan los resultados de a) los espectros Raman y b) difractogramas de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas composiciones de los gases percusores.

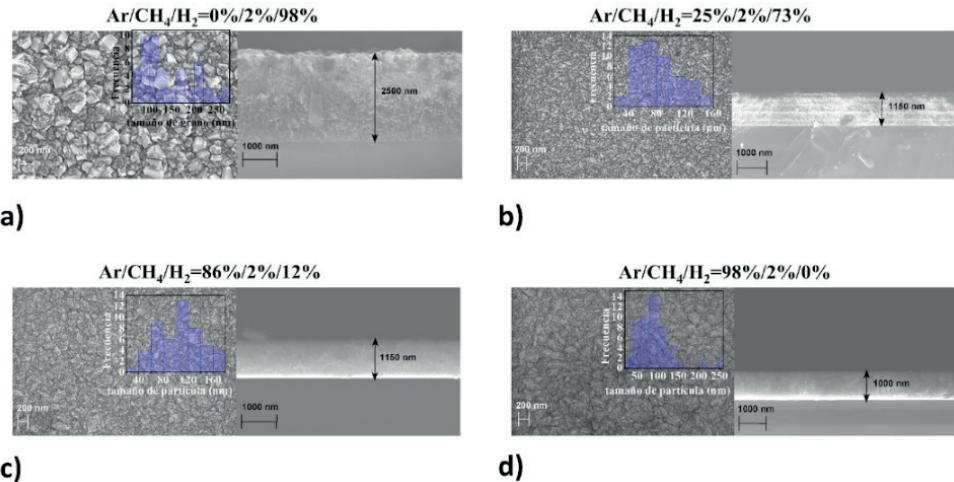


a)

b)

**Figura 6.** a) Espectros Raman, b) difractogramas de las películas de diamante policristalino crecidas utilizando distintas composiciones de gases percusores durante el crecimiento a 60 mbar.

Los espectros Raman de las películas crecidas con concentraciones de H<sub>2</sub> de 0-12% (Ar 98-86%) muestran las bandas típicas del UNCD discutidas anteriormente indicando que el tamaño de grano de estas películas está cerca del rango de 2-10 nm (Birrell, et.al., 2005). Mientras que en los espectros Raman de las películas crecidas con concentraciones de H<sub>2</sub> de 73-98% (Ar 25-0%) además de las bandas discutidas anteriormente aparece un pico en 1332  $\text{cm}^{-1}$  atribuido a carbono tipo sp<sup>3</sup> (Filik, 2005; Fuentes-Fernandez, et.al., 2016) indicando que el tamaño de grano aumentó significativamente en las películas al aumentar la concentración de hidrógeno (H<sub>2</sub>) durante el crecimiento. En los difractogramas mostrados en la Figura 6 b) se observan únicamente los picos atribuidos al diamante discutidos anteriormente, indicando que no se formó grafito en ninguna de las películas crecidas. También, se observa que aumentó el ancho de los picos al disminuir la concentración de hidrógeno (H<sub>2</sub>) durante el crecimiento indicando que el tamaño de grano es más pequeño al disminuir el porcentaje de hidrógeno (H<sub>2</sub>) y aumentar respectivamente el porcentaje de argón (Ar) durante el crecimiento. Se tomaron micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas crecidas a distintas presiones (Figura 7) con el objetivo de determinar la morfología y espesor de las películas de diamante.



**Figura 7.** Micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas composiciones de  $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{H}_2$  a) 0%/2%/98%, b) 25%/2%/73%, c) 86%/2%/12%, d) 98%/2%/0%.

En las micrografías de SEM mostradas en la Figura 7 se puede observar que el tamaño de grano y rugosidad de las películas de diamante disminuye considerablemente al reducir la concentración de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y aumentar respectivamente la concentración de argón (Ar) durante el crecimiento. Siendo la película crecida con una composición de  $\text{H}_2$  98% y  $\text{CH}_4$  2% la que presenta mayor tamaño de grano (220-232 nm), mientras que la película crecida con una composición de Ar 98% y  $\text{CH}_4$  2% es la que presenta la superficie más lisa con muchos aglomerados característica del UNCD (Auciello, et.al., 2014) con un tamaño de grano estimado de 7 nm (calculado a partir de los datos de XRD). Se han reportado cambios similares en el tamaño de grano y morfología de las películas de diamante policristalino por el grupo del Dr. Auciello con respecto a la concentración de argón (Ar) e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) durante el crecimiento por medio de la técnica de depósito de vapor químico asistido por filamentos calientes (HFCVD, por sus siglas en inglés) (Fuentes-Fernandez, et.al., 2016; Alcantar-Peña, et.al., 2016). La velocidad de crecimiento de las películas de diamante se estimó dividiendo el espesor medido por medio de micrografías de sección transversal de SEM entre el tiempo de crecimiento (2 horas para todas las películas), obteniendo velocidades de crecimiento de hasta 1250 nm/h para diamante nano cristalino (NCD) y de alrededor de 500 nm/h para diamante ultra nano cristalino (UNCD) indicando que hay una disminución en la velocidad de crecimiento al reducir el tamaño de grano. Las velocidades de crecimiento obtenidas en esta serie experimental están dentro del orden esperado para la técnica de MPCVD de acuerdo con lo reportado por la literatura (Ferro, 2002). La Tabla 5 muestra los tamaños de grano y velocidades de crecimiento obtenidas a distintas composiciones de gases percusores.

**Tabla 5.** Tamaño de grano y velocidad de crecimiento de las películas de diamante a distintas composiciones de gases percusores.

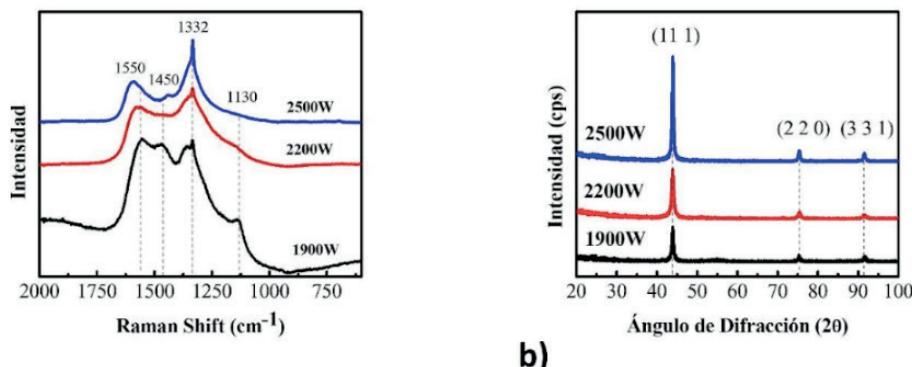
Ar/H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Tamaño de Grano (nm)	Velocidad de Crecimiento (nm/h)
0%/2%/98%	220-232	1250
25%/2%/73%	10*	575
86%/2%/12%	8*	575
0%/2%/98%	7*	500

\*El tamaño de grano fue calculado aplicando la ecuación de Scherrer-Debye a los datos de XRD.

En esta serie experimental se encontró que al aumentar la concentración de hidrógeno (H<sub>2</sub>) durante el crecimiento de las películas de diamante policristalino aumenta el tamaño de grano, obteniendo un tamaño de grano máximo de 220-232 nm para una composición de gases percusores de H<sub>2</sub> 98%, CH<sub>4</sub> 2% utilizando una presión de 60 mbar y potencia de microondas de 1900 W.

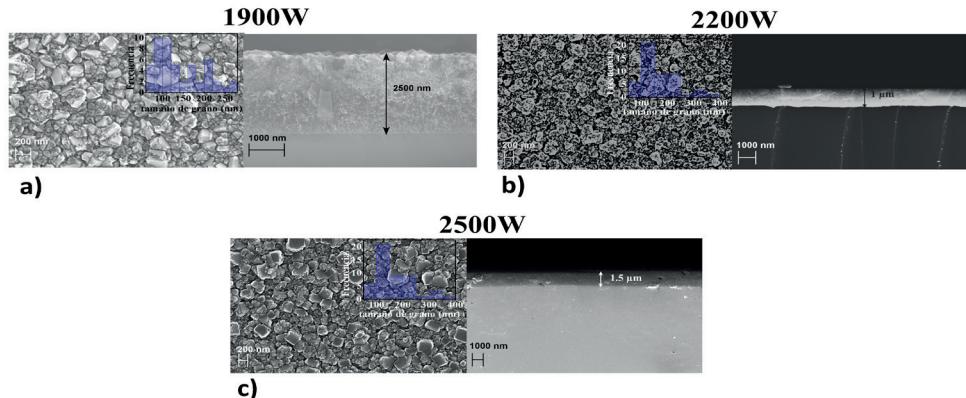
#### Serie experimental 4 variando la Potencia de Microondas

En la serie experimental 4 se establecieron diferentes niveles de potencia de microondas en el rango de 1900 W, 2200 W y 2500 W durante el crecimiento de las películas de diamante policristalino, manteniendo la presión a 60 mbar, un porcentaje de gases percusores de H<sub>2</sub> 98%, CH<sub>4</sub> 2% y un tiempo de crecimiento de 2 horas (ver Tabla 3) con el objetivo de determinar el efecto de la potencia de microondas sobre el tamaño de grano y velocidad de crecimiento de películas de diamante y poder obtener un tamaño de grano cercano a 1 μm. En la Figura 8 se muestran a) los espectros Raman, b) difractogramas de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas potencias de microondas.



**Figura 8.** a) Espectros Raman, b) difractogramas de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas potencias de microondas.

En los espectros Raman de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas potencias de microondas se puede observar que la intensidad del pico en 1332 cm<sup>-1</sup> atribuido al diamante (Filik, 2005) se vuelve más intenso al aumentar la potencia de microondas, indicando que el tamaño de grano de las películas está aumentando con la potencia por lo que la señal de diamante se vuelve más prominente en los espectros Raman (Fuentes-Fernandez, et.al., 2016). Simultáneamente se puede observar que las bandas atribuidas a la frontera de grano en 1550 cm<sup>-1</sup> (Banda G), 1350 cm<sup>-1</sup> (Banda D), 1450 cm<sup>-1</sup> y 1130 cm<sup>-1</sup>. Conforme aumenta la intensidad del pico en 1332 cm<sup>-1</sup>, indica un aumento en el tamaño de cristal se coalesciendo las fronteras de grano en las películas (Birrell, et.al., 2005; Fuentes-Fernandez, et.al., 2016; Alcantar-Peña, et.al., 2017). Los difractogramas de las películas (Figura 8 b)) muestran únicamente los picos atribuidos al diamante discutidos anteriormente indicando que no se formó grafito en ninguna de las películas de diamante policristalino. También se puede observar en los difractogramas que la intensidad de los picos de XRD aumenta y simultáneamente disminuye su ancho con la potencia de las microondas indicando un aumento en el tamaño de grano de las películas (Cullity, 1957). Se tomaron micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas crecidas a distintas potencias (Figura 9) con el objetivo de determinar la morfología y espesor de las películas de diamante.



**Figura 9.** Micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas de diamante policristalino crecidas a a) 1900W, b) 2200W, c) 2500W.

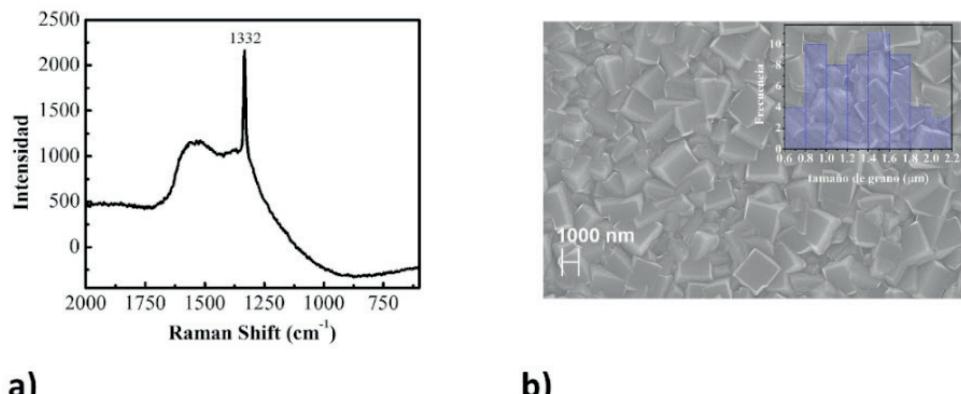
En las micrografías de SEM mostradas en la Figura 9 se puede observar que el tamaño de grano de las películas de diamante se ve incrementado con el aumento en la potencia de microondas, el tamaño de grano máximo obtenido fue en un rango entre 309 nm y 322 nm para la película crecida a 2500 W. Las velocidades de crecimiento de las películas de diamante se estimaron dividiendo el espesor medido por sección transversal de SEM entre el tiempo de crecimiento (2 horas para todas las películas), y se obtuvieron velocidades de crecimiento de 1250 nm/h, 500 nm/h y 750 nm/h para las películas crecidas

a 1900 W, 2200 W y 2500 W respectivamente. Se esperaría que la velocidad de crecimiento aumente con el tamaño de grano, por lo que los resultados obtenidos se podrían deber a desuniformidad en el espesor de las películas, se realizarán estudios futuros para determinar y optimizar la uniformidad de las películas de diamante. Los tamaños de grano y rapideces de crecimiento obtenidas a distintas potencias de microondas se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Tamaño de grano y velocidad de crecimiento de las películas de diamante crecidas a distintas potencias de microondas.

Potencia de Microondas (W)	Tamaño de Grano (nm)	Velocidad de Crecimiento (nm/h)
1900	190-220	1250
2200	126-273	500
2500	309-322	750

A pesar de los excelentes resultados en la síntesis de películas de NCD, no fue posible obtener una película de MCD por lo que se decidió crecer una película con los parámetros que resultaron en el máximo tamaño de grano ( $H_2$  98%,  $CH_4$  2%, presión de 60 mbar y potencia de microondas de 2500 W) pero aumentando el tiempo de crecimiento a 6 horas ya que se ha reportado en la literatura que el tamaño de grano de películas de aumenta con el tiempo de crecimiento y solo reportan tiempos prolongados de crecimiento para obtener películas de diamante microcristalino por medio de la técnica de HFCVD (Fuentes-Fernandez, et.al., 2016; Alcantar-Peña, et.al., 2016). La figura muestra a) el espectro Raman, b) micrografía de SEM de una película de diamante crecida con una composición de  $H_2$  98%,  $CH_4$  2%, presión de 60 mbar, potencia de 2500 W por un tiempo de 6 horas.



**Figura 10.** a) Espectro Raman, b) micrografía SEM de vista frontal de una película de MCD crecida con una composición de  $H_2$  98%,  $CH_4$  2%, presión de 60mbar, potencia de 2500 W y tiempo de crecimiento de 6 horas.

En el espectro Raman mostrado en la Figura 10 a) se muestra un pico muy prominente en  $1332\text{ cm}^{-1}$  característico del diamante y una señal de fondo en el rango de  $1550\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la frontera de grano, indicando que se obtuvo una película de diamante policristalino con un tamaño de grano cercano a micras (Fuentes-Fernandez, et.al., 2016). En la micrografía de SEM (Figura 10 b)) se puede observar un tamaño de grano promedio de  $\sim 2\mu\text{m}$  por lo que se obtuvo una película de diamante policristalino al utilizar un tiempo de crecimiento de 6 horas con los parámetros que dieron un máximo tamaño de grano en las series experimentales anteriores ( $\text{H}_2$  98%,  $\text{CH}_4$  2%, 60 mbar, 2500 W).

## CONCLUSIONES

Se logró determinar el efecto de la presión, composición de gases percusores y potencia de microondas en el tamaño de grano y rapidez de crecimiento de películas de diamante policristalino. Se observó que la presión es crítica en la velocidad de depósito y tamaño de grano de las películas, a una presión muy baja la rapidez de depósito es muy lenta y solo se pudo obtener una película de diamante ultra nano cristalino incluso utilizando una mezcla de gases percusores de  $\text{H}_2$  98%,  $\text{CH}_4$  2% debido a que el tamaño de grano de la película aumenta con el espesor. A una presión óptima (60 mbar) se observó que el tamaño de grano de las películas se puede modular variando las concentraciones de argón (Ar) e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) manteniendo la concentración de metano ( $\text{CH}_4$ ) en 2% durante el crecimiento, obteniendo un tamaño de grano en el rango de UNCD para las películas crecidas con una concentración de Ar 86-98% ( $\text{H}_2$  12-0%),  $\text{CH}_4$  2% y el tamaño de grano máximo obtenido (190-220 nm para una potencia de 1900 W) fue con una composición de  $\text{H}_2$  98%,  $\text{CH}_4$  2%. También se determinó que el tamaño de grano de las películas de diamante aumenta con la potencia de microondas obteniendo un tamaño de grano máximo de 309-322 nm para una potencia de 2500 W y tiempo de crecimiento de 2 horas; se pudo obtener un tamaño de grano de  $\sim 2\mu\text{m}$  al aumentar el tiempo de crecimiento a 6 horas ya que el tamaño de grano aumenta conforme el espesor y se requieren tiempos prolongados de crecimiento para obtener tamaños de grano en el orden de micras. En este estudio se determinó que los parámetros que producen una velocidad de depósito máxima en el sistema MPCVD utilizado es una presión de 60 mbar, potencia de 2500 W, y una composición de gases percusores de Ar/ $\text{CH}_4$ / $\text{H}_2$  de 0/2/98%, 98/2/0% para el caso de NCD/MCD y UNCD respectivamente resultando en rapideces de crecimiento en el orden de cientos de nanómetros por hora.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Profesor Orlando Auciello por brindarme la oportunidad de realizar una estancia académica en su laboratorio bajo su supervisión. Las instalaciones de su laboratorio y su amplia experiencia en el desarrollo de ciencia y tecnología de películas

de diamante policristalino fueron esenciales para realizar esta investigación. También quiero agradecer al equipo de trabajo del Profesor Auciello, en particular al Dr. Jesús Alcantar y a la Dra. Elida de Obaldía (colaboradora del Profesor Auciello perteneciente a la Universidad Tecnológica de Panamá) por sus valiosas asesorías y colaboraciones durante el desarrollo de este trabajo.

## REFERENCIAS

- Alcantar-Peña, J. J., Lee, G., Fuentes-Fernandez, E. M., Gurman, P., Quevedo-Lopez, M., Sahoo, S., Katiyar, R.S., Berman, D., & Auciello, O. (2016). Science and technology of diamond films grown on HfO<sub>2</sub> interface layer for transformational technologies. *Diamond and Related Materials*, 69, 221-228.
- 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 Ultranano-crystalline 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.
- Angus, J. C., Will, H. A., & Stanko, W. S. (1968). Growth of diamond seed crystals by vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 39(6), 2915-2922.
- Auciello, O., & Suman, A. V. (2010). Status review of the science and technology of ultrananocrystalline diamond (UNCD™) films and application to multifunctional devices. *Diamond and related materials*, 19(7-9), 699-718.
- Auciello, O., Gurman, P., Guglielmotti, M. B., Olmedo, D. G., Berra, A., & Saravia, M. J. (2014). Biocompatible ultrananocrystalline diamond coatings for implantable medical devices. *MRS Bulletin*, 39(7), 621-629.
- Auciello, O. (2017). Novel biocompatible ultrananocrystalline diamond coating technology for a new generation of medical implants devices and scaffolds for developmental biology. *Biomater Med Appl*, 1(1), 1-11.
- Birrell, J., Gerbi, J. E., Auciello, O., Gibson, J. M., Johnson, J., & Carlisle, J. A. (2005). Interpretation of the Raman spectra of ultrananocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials*, 14(1), 86-92.
- Cullity, B. D., & Smoluchowski, R. (1957). Elements of X-ray Diffraction. *Physics Today*, 10(3), 50-50.
- Downs, R. T., Bartelmehs, K. L., Gibbs, G. V., & Boisen, M. B. (1993). Interactive software for calculating and displaying X-ray or neutron powder diffractometer patterns of crystalline materials. *American Mineralogist*, 78(9-10), 1104-1107.
- Ferro, S. (2002). Synthesis of diamond. *Journal of Materials Chemistry*, 12(10), 2843-2855.
- Filik, J. (2005). Raman spectroscopy: a simple, non-destructive way to characterise diamond and diamond-like materials. *Spectroscopy Europe*, 17(5), 10.

Fuentes-Fernandez E.M.A., Alcantar-Peña J.J., Lee G., Bouлом 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.

Kamo, M., Sato, Y., Matsumoto, S., & Setaka, N. (1983). Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma. *Journal of crystal growth*, 62(3), 642-644.

Sumant, A. V., Krauss, A. R., Gruen, D. M., Auciello, O., Erdemir, A., Williams, M., Artiles, A.F., & Adams, W. (2005). Ultrananocrystalline diamond film as a wear-resistant and protective coating for mechanical seal applications. *Tribology transactions*, 48(1), 24-31