



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Síntesis y Caracterización de Nanodiamantes crecidos por HF-CVD

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE MATERIALES**

Presenta:

Q.B.C. Jorge Arturo Montes Gutiérrez

ASESOR:

Dr. Rafael García Gutiérrez

Dra. Hilda Esperanza Esparza Ponce

*"El fin de la ciencia especulativa es la verdad,
y el fin de la ciencia práctica es la acción "
Aristóteles*

RESUMEN

En los últimos años los nanodiamantes (ND) están presentando una gran importancia en aplicaciones de muchas áreas de la física, química y biología. Muchas de estas aplicaciones están basadas en las propiedades eléctricas y ópticas asociadas a los defectos del diamante. Su amplia gama de aplicaciones se derivan de sus propiedades físicas y químicas: alta conductividad térmica, extrema resistencia mecánica, químicamente inerte (anticorrosivo), y biocompatibilidad, teniendo una gran cobertura de rango de aplicaciones industriales, en general desde la aeroespacial hasta la medicina.

En este trabajo, se presenta un método novedoso para sintetizar nanopartículas de diamante sobre $\text{Si}_{(111)}$ y Au/SiO_2 utilizando la técnica mejorada de Deposito por Vapores Químicos con Filamento Caliente (HF-CVD, por sus siglas en inglés).

La síntesis de ND se llevó a cabo por el método HF-CVD en un reactor tubular de cuarzo fabricado expreso en el laboratorio de materiales opto-electrónicos de la Universidad de Sonora. El método consiste en hacer reaccionar los gases metano (CH_4) e hidrógeno (H_2) en proporciones adecuadas dentro del reactor de cuarzo a altas temperaturas (~ 2000 °C) para facilitar el crecimiento de los ND. Durante el depósito se mantuvieron presión, temperatura y flujo constantes en cada uno de los diferentes sustratos ($P_{M1} = 30$ Torr, $P_{M2} = 70$ Torr y $P_{M3} = 100$ Torr / $T_{\text{sus}} = 1200$ °C / $\text{CH}_4 = 10$ sccm y $\text{H}_2 = 260$ sccm). Se encontró que las altas presiones de los gases en el sistema y los sustratos de cuarzo cubiertos con nano-gotas de oro facilitaban el crecimiento de diamantes y reducían la formación de otras formas alotrópicas del carbono como son el grafito y el carbón amorfo.

ABSTRACT

Currently nanodiamonds (ND) have gain a great importance in many areas of physics, chemistry and biology. Its wide range of applications has been derived from its unique properties such as high thermal conductivity, extreme strength, chemically inert (anticorrosive) and biocompatibility. In other hand it is know that many of these applications are based on the electrical and optical properties associated with defects in diamond crystals.

In this paper, we present a novel method to synthetized micro- and nano-diamonds on Si (111) and Au/SiO₂ using an enhanced hot-filament chemical vapor deposition technique (HF-CVD).

ND synthesis is carried out in a quartz tubular reactor using a HF-CVD method. The method consists in reacting methane gas (CH₄) and hydrogen (H₂) in suitable proportions into the quartz reactor at high temperatures (~ 2000 °C) to facilitate growth of the ND. The process parameters were, P_{S1} = 30 Torr, P_{S2} = 70 and P_{S3} Torr = 100 Torr / T_{substrate} = 1200 ° C / CH₄ = 3.6 sccm and H₂ = 360 sccm. In summary it is found that relatively high pressures and gold covered quartz enhance the growth of dimonds and reduce the formation of other faces suchs as graphite and amorphous carbon.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABLAS.....	xii
AGRADECIMIENTOS.....	xiii
RECONOCIMIENTOS.....	xv
Capítulo I: Introducción.....	1
<i>I.1 Carobono y sus estructuras</i>	1
<i>I.2 Estructura de diamante, características y aplicaciones</i>	3
<i>I.3 Crecimiento de diamante por CVD</i>	5
I.3.1 Característica del efecto heteropitaxial del diamante crecido por CVD.	7
<i>I.4 Nanodiamantes y aplicaciones</i>	12
<i>I.5 Microscopía electrónica de barrido (MBE)</i>	13
I.6 Espectroscopía de dispersión de energía (EDS).....	14
<i>I.7 Microscopía electrónica de transmisión (MET)</i>	15
<i>I.8 Difracción de rayos X (DRX)</i>	16
<i>I.9 Espectroscopía Raman</i>	18
<i>I.10 Justificación</i>	19
<i>I.11 Hipótesis</i>	20
<i>I.12 Objetivos</i>	20
I.12.1Objetivo general.....	20
I.12.2Objetivos específicos.....	20
Capítulo II: Metodología experimental.....	21
<i>II.1 Materiales</i>	21

<i>II.2 Método de síntesis</i>	22
II.4.1 Depósito por vapores químicos CVD.	22
II.4.2 Depósito por vapores químicos con filamento caliente HFCVD..	25
<i>II.3 Diseño del reactor</i>	26
<i>II.4 Operación del reactor</i>	29
Capítulo III: Resultados y discusión	31
Conclusiones	51
Referencias.....	61
Apéndices.....	57
<i>Apendice A: Tarjetas de difracción</i>	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 Estructuras según la hibridación del carbono.....	2
Figura 1-2 Estructura cristalina del diamante.....	3
Figura 1-3 Posible esquema de reacción para el crecimiento de una película de diamante por CVD.....	6
Figura 1-4 Mecanismo de crecimiento en base al depósito de una semilla de nucleación.....	10
Figura 1-5 Transición de la forma del cristal desde cúbico a octaédrico como el crecimiento del parámetro α , en incremento. Las flechas indican la dirección de crecimiento más rápido.....	12
Figura 1-6 Aplicaciones de los NDs en herramientas mecánicas y dispositivos electrónicos.....	13
Figura 1-7 Aplicaciones de los NDs en medicina.....	14
Figura 1-8 Emisión de partículas y energía dispersadas por la excitación de un haz de electrones incidentes en el análisis de espectroscopía por dispersión de energía.....	15
Figura 1-9 Preparación de muestras para MET dispersadas en etanol.....	16
Figura 1-10 Técnica de difracción de rayos X. a) Suma de ondas en fase (se cumple el fenómeno de difracción, b) suma de ondas desfasadas (se anula la onda).....	17
Figura 2-1 Esquema de una posible reacción para el crecimiento de diamante.....	24
Figura 2-2 Diagrama de fases para distintas películas de carbono sobre un sustrato de Si por CVD, a diferentes proporciones de metano en hidrógeno.....	25
Figura 2-3 Diagrama de la estructura y componentes del reactor HFCVD.....	29
Figura 2-4 Diagrama general del reactor HFCVD.....	30
Figura 3-1 Muestras obtenidas durante las primeras síntesis experimentales.....	33
Figura 3-2 Micrografías de barrido de electrones de la muestra con $T = 900^{\circ}\text{C}$ en el sustrato de Si (100) tipo "P" contaminado con Ga. En la micrografía a) podemos observar las estructuras en forma de cebollines, en la micrografía b) se observa una gran uniformidad sobre el sustrato de Si, en la micrografía c) se observa el desprendimiento de fibras provenientes de las estructuras en forma de cebollines, en la micrografía d) puede observarse más a detalle al momento de la formación de las fibras a partir de una estructura principal o semilla de nucleación. En la	

- micrografía e) y f) podemos observar unos cristales los cuales corresponden Ga y la formación de algunas fibras alrededor de los mismos.....34
- Figura 3-3 Micrografías de barrido de electrones de la muestra con $T= 900^{\circ}\text{C}$ en el sustrato de Si (100) tipo “P” contaminado con Ga. En la micrografía a) podemos observar una amplia formación de estructuras en forma de fibras, en la micrografía b) se observa una ampliación de una zona de la micrografía a).....35
- Figura 3-4 Micrografía de transmisión de baja resolución de la muestra con $T= 900^{\circ}\text{C}$ en el sustrato de Si (100) tipo “P” contaminado con Ga. En la micrografía a) podemos observar las estructuras de fibra, en la micrografía b) se observan fibras de longitudes mayores a las de $10\ \mu\text{m}$ y en c) se observan centros de nucleación de las fibras.....36
- Figura 3-5 Micrografía de transmisión de alta resolución de la muestra con $T= 900^{\circ}\text{C}$ en el sustrato de Si (100) tipo “P” contaminado con Ga. En la micrografía a) podemos observar las estructuras de fibra, en las micrografías b) y c) son unas ampliaciones de a) donde se puede ver que las fibras tienen un diámetro de alrededor de 25 a 30 nm.....36
- Figura 3-6 Difractograma MET de las fibras sin un patrón definido, por lo cual da la tendencia a un material amorfo
- Figura 3-7 Espectro de dispersión de energía de los depósitos de fibras de óxido de silicio recubiertas por carbono sintetizados por el método de CVD. Corresponde a un disparo en cruz de las semillas donde se observa el crecimiento de las fibras con una prevalencia de Ga y en menor proporción Si, O y C.....36
- Figura 3-7 Espectro de dispersión de energía de los depósitos de fibras de óxido de silicio recubiertas por carbono sintetizados por el método de CVD. Corresponde a un disparo en cruz de las semillas donde se observa el crecimiento de las fibras con una prevalencia de Ga y en menor proporción Si, O y C.....38
- Figura 3-8 Espectro de dispersión de energía de los depósitos de fibras de óxido de silicio recubiertas por carbono sintetizados por el método de CVD. Corresponde a un disparo sobre un área las fibras con una alta prevalencia de Si, Ga, O y C.....38
- Figura 3-9 Espectro de dispersión de energía de los depósitos de fibras de óxido de silicio recubiertas de carbono sintetizados por el método de CVD. Corresponde al un disparo en cruz sobre una de las fibras con una alta prevalencia de Si, Ga, O y C.....39
- Figura 3-10 Espectro de dispersión de energía hecho en un MET de los depósitos de fibras de oxido de silicio recubiertas de carbono sintetizados por el método de CVD. Se muestra un mapa elemental EDS de un disparo sobre el área de una fibra. a) Micrografía MET, b) O $K\alpha$ (blanco), c) Si $K\alpha$ (azul) y d) C $K\alpha$ (naranja).....39
- Figura 3-11 Micrografía de barrido de electrones de los depósitos a 30 Torr y 3.6 sccm, escala: a) $6\ \mu\text{m}$ y b) $1\ \mu\text{m}$. Aceleración de voltaje: a) 15 y b) 30 kV y ampliación: a) 2500x y b) 50000x.....41

Figura 3-12 Micrografía de barrido de electrones de los depósitos a 30 Torr y 10 sccm, escala: a) 20 μm y b) 8 μm . Aceleración de voltaje: a) 15 y b) 30 kV y amplificación: a) 2500x y b) 50000x.....	41
Figura 3-13 Micrografía de barrido de electrones de los depósitos a 70 Torr a 3.6 sccm, escala: a) 10 μm , b) 500nm. Aceleración de voltaje: a) 15, b) 15 y c) 30 kV y amplificación: a) 2000x, b) 50000x.....	42
Figura 3-14 Micrografía de barrido de electrones de los depósitos a 70 Torr y 10 sccm, escala: a) 6 μm y b) 1 μm . Aceleración de voltaje: a) 15 y b) 30 kV y amplificación: a) 2500x y b) 50000x.....	42
Figura 3-15 Micrografía de barrido de electrones de los depósitos a 100 Torr y 3.6 sccm, escala: a) 10 μm , b) 2 μm , c) 500nm y d) 10 μm . Aceleración de voltaje: a) 15, b) 30 kV y 20 kV amplificación: a) 2000x, b) 10000x, c) 50000x y d) 50000x.....	42
Figura 3-16 Micrografía de barrido de electrones de los depósitos a 100 Torr y 10 sccm, escala: a) 20 μm y b) 2 μm . Aceleración de voltaje: a) 15 y b) 30 kV y amplificación: a) 2500x y b) 50000x.....	43
Figura 3-17 Micrografía de barrido de electrones de los depósitos a 100 Torr y 3.6 sccm, escala: a) 600 μm , b) 80 μm , c) 20 μm y d) 20 μm . Aceleración de voltaje: a) y b) 15, c) y d) 30 kV y amplificación: a) 2000x, b) 2000x, c) 10000x y d) 10000x.....	43
Figura 3-18 Espectro de dispersión de energía de los depósitos de NDs sintetizados por el método de HFCVD. Corresponde al un disparo en un área específica del depósito con altas prevalencias de C y Si.....	44
Figura 3-19 Espectro de dispersión de energía de los depósitos de NDs sintetizados por el método de HFCVD. Corresponde al un disparo en un área específica del depósito con altas prevalencias de Si y O.....	45
Figura 3-20 Espectro de dispersión de energía de los depósitos de NDs sintetizados por el método de HFCVD. Corresponde al un disparo en un área específica del depósito con altas prevalencias de C, O, Si y Au.....	45
Figura 3-21 Espectros Raman excitados a 785 nm de las síntesis de diamante por HFCVD, para (a) a 30 Torr y 70 Torr sobre Si (111).....	46
Figura 3-22 Espectros Raman excitados a 785 nm de las síntesis de diamante por HFCVD, para a) 100 Torr sobre Si (111) y 100 Torr sobre cuarzo con Au.....	46
Figura 3-23 Espectros Raman excitados a 532 nm de las síntesis de diamante por HFCVD, para (a) a 30 Torr y 70 Torr sobre Si (111).....	47
Figura 3-24 Espectros Raman excitados a 532 nm de las síntesis de diamante por HFCVD, para a) 100 Torr sobre Si (111) y 100 Torr sobre cuarzo con Au.....	47

Figura 3-25 Difractograma de rayos X de la síntesis de diamante por CVD a diferentes presiones del depósito. (a) 30 Torr, (b) 70 Torr, (c) 100 Torr estos 3 sobre un sustrato de Si muestran la misma tendencia en la formación del diamante (111) (a) 43.4° , b) 44.47° , c) 43.35°), pero también se observa una gran influencia de grafito (201). En (d) 100 Torr sobre un sustrato de cuarzo con nano islas de oro se observa más marcado el pico de diamante (111) (44.4°), pero sin rastros de grafito.....49

Figura 3-26 Cálculo del tamaño de partícula contra la presión según Scherrer.....49

Figura 3-27 Representación esquemática de la estructura del diamante en (a) la estructura cúbica cristalina del diamante y (b) la morfología que adopta con el plano (111).....50

LISTA DE TABLAS

Tabla 1-1 Propiedades del diamante.....	4
Tabla 1-2 Parámetro α	12
Tabla 2-1 Parámetros de síntesis de NDs.....	26
Tabla 2-2 Bitácora de distribución de actividades en base al tiempo.....	31
Tabla 3-1 Distribución de parámetros de síntesis por CVD.....	32
Tabla 3-2 Distribución de parámetros de síntesis por HFCVD.....	40
Tabla 3-3 Análisis EDS a bajas concentraciones de CH ₄	44
Tabla 3-4 Análisis EDS a altas concentraciones de CH ₄	45
Tabla 3-5 Análisis EDS a bajas concentraciones de CH ₄ sobre Au.....	45
Tabla 3-6 Análisis de la gráfica anterior según Scherrer en base al tipo de sustrato, presión de los tamaños de partículas obtenidos en la gráfica anterior.....	50

AGRADECIMIENTOS

A mis **padres Georgina Gutiérrez y Jorge Montes**, por haberme dado la vida principalmente, el apoyo en todas las formas posibles desde poner el pan en mi boca, hasta un aliento para seguir adelante y mil regaños para no volver atrás.

A mi hermano **José Alberto Montes “el Pepe”** por ser en ésta temporada una inspiración de trabajo, apoyo y superación. **“GRACIAS MI HERMANO”**.

A mi **Tía Rosalba Gutiérrez** en apoyarme de todas las formas posibles para poder cumplir mi meta de estudiar una maestría, pero más que nada de sus consejos invaluables.

A mi segunda madre mi **Nina Carmen Gutiérrez**, gracias porque desde que nací haz sido un sostén en mi vida, gracias por tu paciencia, comprensión y tu amor condicional.

A mi **Tío Gabriel Montes** y mi **Tía María Barroso** por su amplia y total hospitalidad, ya que estuvieron cuando más los necesité.

A mi **Tía Irma Gutiérrez** quien siempre ha estado al pendiente y apoyado en todo lo que ha sido de su posibilidad.

A mi **Padrino Gabriel García Solís** por ser un guía en mi vida y aportar aparte de una gran amistad un gran ejemplo de vida y progreso.

A mi **Tía Amanda Gutiérrez** y **Mi Panino Gildardo Gutiérrez Santi** por haberme alentado siempre a seguir mis metas.

A mi **Tíos Carlos Montes** y **Cesar Montes** por haberme apoyado y motivado durante esta travesía a un mejor profesionista.

A MI MEJOR AMIGO **Juan Francisco Zazueta** por apoyarme en todos los aspectos, por ser mi guía y una importante parte en mi vida.

A quien me ha llenado de amor, esperanza, me ha impulsado a ser mejor persona, profesionalista, pero aún mejor pareja Mi Novia **“Perla Guadalupe. León Aréchiga”** GRACIAS por todo MI AMOR.

RECONOCIMIENTOS

Al **Dr. Rafael García Gutiérrez** que gracias a él tengo nuevas motivaciones y aspiraciones, por ser quien me ha impulsado como persona, estudiante y profesionista, las Gracias quedan cortas para usted.

A los **Drs. Marcelino Barboza y Rodrigo Meléndres** primeramente por darme parte de su amistad, aconsejarme, guiarme y apoyar en lo que ha estado en sus posibilidades dentro de la Universidad de Sonora.

A la **Universidad de Sonora**, por apoyarme abriendo sus puertas y realizar mis experimentos.

Al **Dr. Oscar Contreras** del CNyN quien me ha impulsado, tanto con conocimientos como aporte a nuestra investigación en el apoyo de caracterización y más que nada en su amistad.

Al **Dr. Ricardo Rangel Segura**, quien me ha impulsado desde lo persona hasta lo profesional, para una excelente practica en lo profesional, sus consejos han sido de gran aporte en todas las perspectivas.

A MI AMIGO Y COMPAÑERO “**Eulises Acosta Enríquez**” quien con su paciencia, alegría y simpatía a sabido llevar la amistad y el compañerismo con su amplia disponibilidad, poniendo el ejemplo pudo impulsarnos a ser mejores estudiantes y amigos... Gracias!!!

A la **Dra. Hilda Esparza** quien de primeras a primera se puso a disposición y colaboración para el desarrollo de la investigación como mi asesora interna en CIMAV.

A **CIMAV** por darme un gran aporte en mi vida profesional, un grado más para progresar dentro de la ciencia y tecnología.

A **CONACYT** por haber impulsado económicamente una nueva y novedosa profesión dentro de la ciencia.

Capítulo I: Introducción

A mediados de siglo XX se han tenido muchos avances en la técnica de producción de diamante y otros derivados del carbón. La síntesis y producción de nanopartículas de diamante en los últimos años han presentado una gran importancia en aplicaciones de muchas áreas de la física, química y biología. Muchas de estas aplicaciones están basadas en las propiedades eléctricas y ópticas asociadas a los defectos del diamante.

En ésta tesis nos concentramos específicamente en sintetizar y caracterizar nanopartículas de diamante por la técnica de depósito de vapores químicos con filamento caliente (HFCVD, por sus siglas en inglés).

I.1 Carbono y sus estructuras

El carbono (símbolo “C” de la tabla periódica) es el elemento más ligero del grupo IV de la tabla periódica, con número atómico 6 y con un peso atómico de 12.0107, cuenta con 4 electrones de valencia y con una configuración electrónica s^2p^2 . El C puede encontrarse en la naturaleza en distintas formas alotrópicas ya sea como carbón amorfo o cristalino comprendiendo desde el grafito como una de las sustancias más blandas y el diamante como el más duro.

El diamante y el grafito eran conocidos hace mucho tiempo como las formas elementales del carbono sólido. En estos casos, la organización de los átomos tiene lugar con la hibridación tetraédrica sp^3 (diamante) o trigonal sp^2 (grafito).

Por otra parte también el carbón aparece en forma de carbón amorfo, grafeno, fullerenos (buckybolas, nanotubos, nanoalambres). (Srinivasan and Saraswathi 2011)

Los fullerenos presentan hibridaciones intermedias, aunque solo en el caso de los fullerenos se trata de formas elementales del carbono. La hibridación está entre sp^2 y sp^3 , aunque la más próxima es la sp^2 debido al mayor número de átomos de la molécula. Así, el fullereno más pequeño posible, el C_{20} es prácticamente sp^3 , mientras que el más común es el C_{60} , presentando hibridación sp^2 (ver figura 1-1). (Vasilievna-Kharrisova , Ortíz Méndez 2002)

El grafito es la forma más pura encontrada en la Tierra, en contraste con el diamante los átomos del grafito se encuentran enlazados formando una estructura en red hexagonal. A temperatura y presión normal, el grafito es favorable termodinámicamente. Para la formación del diamante es primordial que exista una activación de los átomos de carbono para la conversión entre las dos fases. En los mecanismos de interconversión de fase, pudiera requerir mucha energía en destruir y reconstruir otra fase como la del diamante, aunque el diamante no puede reconvertirse en grafito. Es por eso que se dice que el diamante es metaestable; lo cual llega a ser cinéticamente estable, pero termodinámicamente inestable. (Gopalakrishnan and Subramanyam 2002)

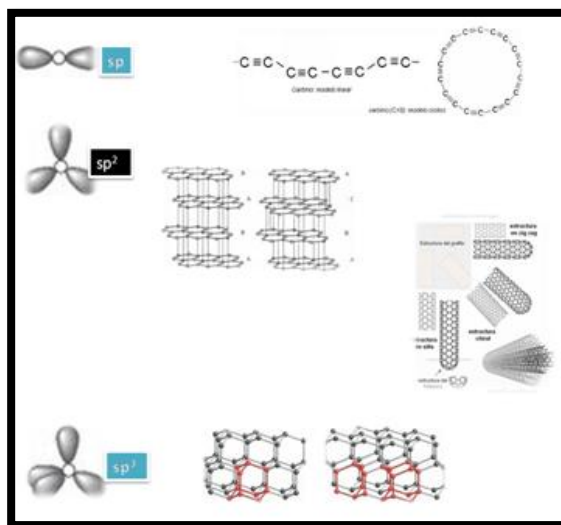


Figura1-1 Estructuras según la hibridación del carbono.

I.2 Estructura de diamante, característica y aplicaciones

El diamante puede formarse muy bien a 150 km debajo del manto de la Tierra en condiciones de extrema presión y temperatura, siendo la forma más estable del carbón. El cristal de diamante consiste en átomos de carbono enlazados tetraédricamente con una hibridación sp^3 (ver figura 1-2). Esto también le proporciona una estructura muy exclusiva de diamante. Las propiedades características del diamante se deben a 2 factores:

- (1) Los átomos de carbono son relativamente pequeños y ligeros, lo cual proporciona un corto rango de enlaces en la estructura del diamante.
- (2) Cuando los átomos de carbono se enlazan en la estructura del diamante forman enlaces covalentes muy fuertes.

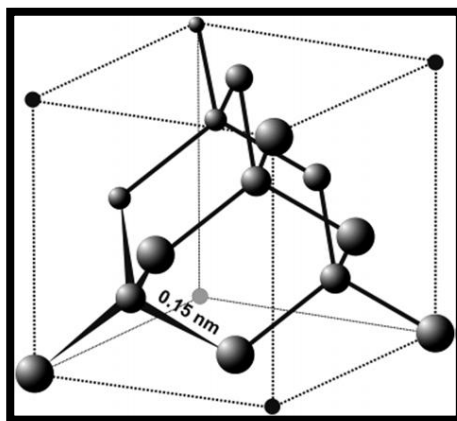


Figura1-2 Estructura cristalina del diamante

Cuando hablamos de la alta fuerza de los enlaces covalentes (347 kJ mol^{-1}) nos referimos a la energía requerida para remover un átomo de carbono de la estructura del diamante, haciendo al diamante muy fuerte y resistente a la abrasión.

Los átomos de la superficie vibran de un modo normal de vibración del cristal. La frecuencia de vibración es inversamente proporcional a la masa de la vibración de los

átomos. Debido a que los átomos en el diamante son enlazados fuertemente y ligeros, por lo cual pueden tener una frecuencia máxima de 40×10^{12} Hz a diferencia al silicio con 16×10^{12} Hz. Se sabe que la vibración cuántica o fonones pueden ser creados por encima del nivel fundamental de un cristal por el calor o radiación infrarroja. En la absorción se crean dos fonones los cuales se encuentran con una energía vibracional en 2665 cm^{-1} .

Debido a la banda prohibida (Gap) tan grande, de unos 5.47 eV es requerido para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, comparado con 1.1 eV del Si y 0.7 del Ge.

Experimentos demuestran que el diamante puede mostrar una afinidad electrónica negativa (NEA, por sus siglas en inglés), permitiendo emitir electrones al vacío con un bajo campo eléctrico aplicado abriendo la puerta para utilizar al diamante como cátodo frío y pantallas emisoras de campo. (Himpsel et al. 1979; Gracio, et al.2010)

Tabla 1-1 Propiedades del diamante

Propiedades del diamante.

- Extrema dureza mecánica (90 GPa) y la resistencia al desgaste
- El más altos módulo de compresibilidad ($1,2 \times 10^{12} \text{ N m}^{-2}$)
- Compresibilidad más baja ($8,3 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$)
- Conductividad térmica a temperatura ambiente ($2 \times 10^3 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
- Coeficiente de expansión térmica a temperatura ambiente muy baja ($1 \times 10^{-6} \text{ K}$)
- Amplia transparencia óptica desde el ultravioleta profundo al infrarrojo lejano
- Mayor velocidad de propagación del sonido ($17,5 \text{ km s}^{-1}$)
- Aislante eléctrico muy bueno (a temperatura ambiente resistividad es ca. $10^{13} \Omega \text{ cm}$)
- El diamante puede ser dopado, convirtiéndose en un semiconductor con una gran brecha mal de 5,4 eV
- Muy resistente a la corrosión química
- Biológicamente compatible
- Algunas superficies presentan muy baja o afinidad electrónica "negativa".

El diamante natural es bien conocido desde hace algunos cientos de años, y ha sido utilizado como ornamento en joyería, como abrasivo y también como herramientas de corte. Debido a que no siempre es posible aprovechar todas las propiedades físicas del material crecido al natural, es necesario recurrir a nuevas técnicas de ingeniería para sintetizarlo artificialmente. El desarrollo de la síntesis de diamante por CVD nos proporciona la habilidad de crecer el diamante en forma de película para revestimiento controlando el tamaño de grano y así explotar otras propiedades del diamante en aplicaciones específicas.

(May 2000)

I.3 Crecimiento de diamante por CVD.

La síntesis de diamante crecido por CVD ha sido estudiada alrededor del mundo, teniendo su mayor auge desde 80's hasta nuestros tiempos. Ésta técnica involucra un depósito de átomos de carbono, que han sido producto de una disociación de los gases precursores basados en carbono sobre un sustrato sólido.

El creciente interés en el diamante como material de uso industrial, ha propiciado el surgimiento de una gran variedad de técnicas de síntesis entre las que se encuentran, la de alta presión- alta temperatura (HPHT, por sus siglas en inglés), depósitos de vapores químicos (CVD, por sus siglas en inglés) donde es involucrado por distintos mecanismos como es por filamento caliente (HFCVD, por sus siglas en inglés), plasma por microondas (MPECVD, por sus siglas en inglés) o uno de flama por combustión, entre otros mecanismos de CVD y por otra parte también existe un método por detonación . (Gracio, J.J. et al. 2010)

En 1969 los grupos de investigación soviéticos fueron los pioneros en explorar directamente la síntesis de diamante por CVD con hidrocarburos como precursores, en estos casos con metano y a presiones desde 13 a 40 Pa y temperaturas entre 950 y 1050 ° C.

Uno de los avances más importantes en la síntesis de diamante por CVD se logró en la década de los 70's, donde comenzaron a utilizar hidrógeno atómico durante el crecimiento para eliminar el grafito, permitiendo hacer crecer de mayor manera el diamante permitiendo nuclear nuevos cristales (ver figura 1-3) (Ashfold, et al 1994)

1. La era moderna de la síntesis de diamante por CVD comenzó cerca de los 80's siendo algunos grupos japoneses quienes publicaron una serie de artículos en alguna

diferencia en las técnicas, CVD con filamento caliente (HFCVD, por sus siglas en inglés), CVD con radio frecuencia (RFCVD, por sus siglas en inglés), CVD con microondas (MPECVD, por sus siglas en inglés). Ellos reportaron que las partículas y películas de diamante se pudieron depositar sobre varios sustratos calentados alrededor de 850 °C, usando una combinación de gas metano diluido en hidrógeno y con un rango de presión de 4×10^{-3} a 5×10^{-3} Pa. (Kamarajugadda 1998)

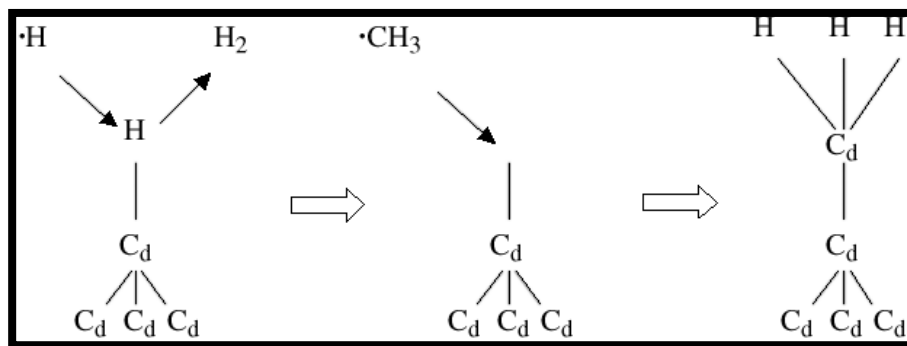


Figura 1-3 Posible esquema de reacción para el crecimiento de una película de diamante por CVD.

Las investigaciones que hicieron los grupos japoneses se extendieron por todo el mundo dando lugar a novedosos cambios en los procesos de síntesis, mecanismos de nucleación y crecimiento de diamante por CVD, dopaje de diamante y amplias investigaciones en sus propiedades ópticas, electrónicas, térmicas y mecánicas del diamante crecido por CVD, depositándolos sobre varios sustratos para sus distintas aplicaciones. (Shenderova et al. 2006; Robertson 1987)

I.3.1 Características del efecto heteroepitaxial del diamante crecido por CVD

Los mecanismos del crecimiento de películas de diamante están asociados con la nucleación del diamante y los estados de crecimiento. El diamante en todos sus tamaños cuenta con una excelente conductividad térmica y una gran transmisión óptica. Posteriores estudios han permitido conocer otros tipos de depósitos de diamante policristalino a bajas presiones por CVD; en estos estudio se encontró también una extrema variabilidad en las morfologías de películas depositadas y se concluyó que la cristalinidad del material depositado es grandemente afectada por la forma en la que se depositó el material.

Debido a los mecanismos de nucleación en películas de diamantes es posible darse cuenta que el diamante puede crecer en forma homogénea o heterogénea. Las morfología homogénea puede llegar a ser limitada, proponiendo una activación homogénea en la fase gaseosa a presiones sub-atmosféricas. Sin embargo, hay algunos casos en los que se ha nucleado diamante en fase gaseosa. En la teoría de la nucleación homogénea del diamante se sugiere que podría nuclear a partir de moléculas más pequeñas de diamante, donde el adamantano la unidad estructural más pequeña del diamante con 10 átomos de C en su totalidad. La nucleación homoepitaxial puede presentarse sobre un cristal de diamante en la superficie usando métodos de HFCVD y MPECVD con una variedad de hidrocarburos como precursores. Por otro lado el crecimiento heteroepitaxial del diamante consiste regularmente en cinco estados, los cuales son: (I) periodo de incubación, (II) crecimiento tridimensional de cristalitos sobre la superficie del sustrato, (III) terminación sobre la superficie de nucleación, (IV) faceta y unión de los cristalitos vecinos, (V) crecimiento continuo de la película. Al comenzar la nucleación, el periodo de incubación podría ser un periodo de algunos minutos u horas, dependiendo del material del sustrato, pretratamiento de

la superficie y condiciones del depósito. Un solo cristal formado durante la nucleación cuenta con una apariencia rugosa y es esféricamente geométrico. En las mismas condiciones de crecimiento, el crecimiento de los cristallitos tienden a ser gobernados de una forma continua a una película. La nucleación a nivel atómico es un proceso que incluye los siguientes eventos:

1. Los átomos son de un gas coloide que fluyen a la superficie y son adsorbidos.
2. Los átomos adsorbidos pueden ser desorbidos dentro de la fase gaseosa o difusa a lo largo de la superficie; ellos pudieran ser difundidos en la superficie o bien enlazados con otras especies en la superficie.
3. A medida que transcurre el tiempo, la concentración de los átomos adheridos a la superficie solo se incrementan y los grupos llegan a adquirir formas cuando se enlazan los átomos adsorbidos con otros vecinos.
4. El crecimiento de los grupos depende de la estabilidad termodinámica, del radio de la adición del átomo en fase gaseosa y la difusión sobre la superficie del sustrato.
5. Una vez alcanzado el tamaño crítico del cristal, ellos llegan a ser termodinámicamente estables y continuaran creciendo con nuevos átomos que se adsorban.

La utilización de algunos materiales como el silicio, molibdeno, oro, tantalio y tungsteno ayudan al crecimiento del diamante. Dichos materiales cuentan con una viabilidad termal favoreciendo la nucleación con poco tratamiento térmico. Estudios anteriores señalan que las capas intermedias de carburo son un importante factor para la nucleación de diamante. Sobre el carburo formado en el sustrato, la combinación de gases reactantes dependen de las diferentes temperaturas de sustrato. Las bajas proporciones de C:H y/o alta

temperatura del sustrato puede favorecer la formación de carburos, por lo tanto altas porciones de C:H y/o bajo temperatura del sustrato puede conducir a la formación de a-C o carbón con estructura similar al diamante (DLC, por sus siglas en inglés) o directa la nucleación de diamante sobre la superficie del sustrato descubierta.

Existen métodos que se usan para obtener largas áreas de cristales sencillos y mínimamente películas orientadas. La principal aplicación de las películas de diamante desarrolladas a gran escala es en la electrónica. La primera dificultad asociada al crecimiento de diamante epitaxial es el número pequeño de materiales con estructuras cristalinas y constante de red adecuadas para su crecimiento. Existen algunos metales de transición y cerámicas como son el Ni, Cu, Au, Fe, nitrato de boro cúbico (cBN, por sus siglas en inglés), que se consideran materiales isoestructurales que favorecen el crecimiento del diamante. Algunos materiales como Ni, Au, Cu y cBN favorecieron el crecimiento del diamante sirviendo como semillas de nucleación (ver figura 1-4). (Tuker , et al. 1995; Regel and Wilcox 2001)

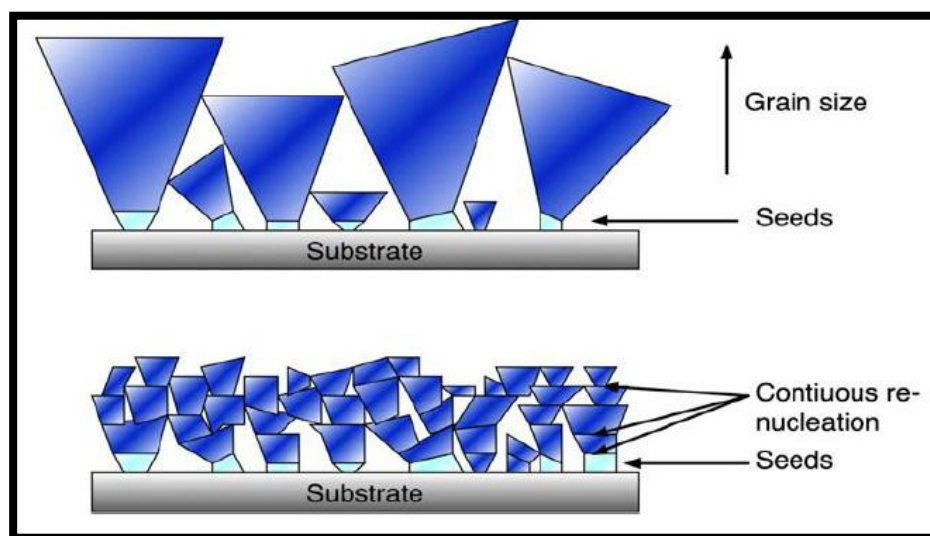


Figura 1-4 Mecanismo de crecimiento en base al depósito de una semilla de nucleación.

El crecimiento del diamante, se determina por las velocidades relativas de crecimiento de los planos (100) y (111), denotados como v_{100} y v_{111} . Las facetas en las que aparecen en un cristal son aquellas para los que las velocidades de crecimiento normal fueron más lentas. En base a dichas velocidades, se predicen los planos de crecimiento más estables de diamante, son los octaédricos (111), seguido por los cúbicos (100) y planos (110). A menor temperatura del sustrato, cuando $v_{100}/v_{111} > \sqrt{3}$, el diamante tiende a ser octaédrico, y a altas temperaturas del sustrato $v_{100}/v_{111} \leq \frac{\sqrt{3}}{3}$, es cúbico o entre cubico-octaédrico. El aumento en las concentraciones de hidrocarburo en fase gaseosa tiene el mismo efecto que el incremento de la temperatura del sustrato, específicamente en que la morfología de las películas de diamante policristalino evoluciona desde octaédrica, cubico-octaédrica a cúbica.

Según las características de depósito, podemos obtener películas altamente orientadas las cuales se clasifican en a) fibras texturizadas fuertemente, b) películas de textura epitaxial crecido en Si (100), y c) películas cultivadas homoepitaxial en diamante (100). Las superficies (100) fueron seleccionadas porque el diamante crecido por CVD en (100) se sabe que contiene significativamente menos defectos estructurales que el que se crece sobre (111). En base a investigaciones previas se sabe que manipulando el parámetro de crecimiento $\alpha = \sqrt{3}(v_{100}/v_{111})$, podemos controlar la morfología, textura y orientación de los cristales de diamante. Para las películas de textura de fibras, las bajas concentraciones de CH_4 o las altas temperaturas del sustrato (que corresponden a $\alpha < 1.5$) resultan películas muy pronunciadas en una textura (110); en concentraciones de CH_4 y temperaturas del sustrato intermedias ($1.5 \leq \alpha \leq 3$) ocurre una transición entre (110 a 100); aumentos en la

concentración de CH_4 o menor temperatura del sustrato ($\alpha > 3$) conduce a un deterioro total de la morfología de la película, de manera que las películas pierden su textura (100), y se vuelve un grano muy fino a diferencia del facetado (ver tabla 1-2). En la figura 1-5 se muestra la evolución de la forma del cristal con respecto de α . En esta figura muestran las flechas la dirección del crecimiento más rápido. (Matsumoto, et al. 1982; Narayan et al. 1989; Kamarajugadda 1998; Achard, 2007; Ayres et al. 2001)

Tabla 1-2 Parámetro α .

T_{sustrato}	Concentración CH_4	α	Orientación
Alta	Baja	$\alpha < 1.5$	110
Media	Media	$1.5 \leq \alpha \leq 3$	110 a 100
Baja	Alta	$\alpha > 3$	100

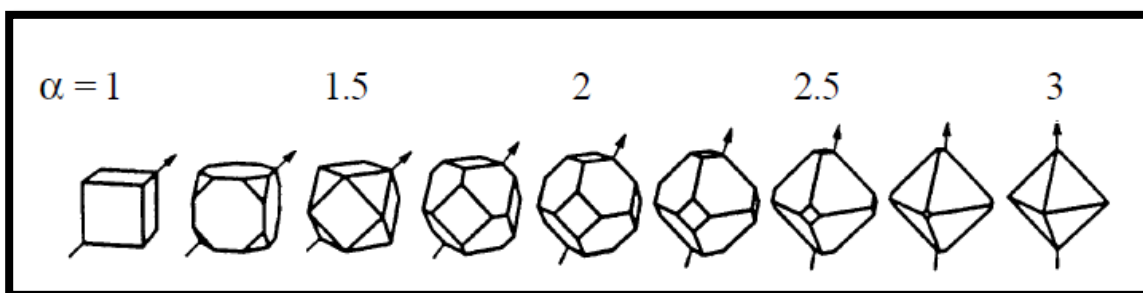


Figura 1-5 Transición de la forma del cristal desde cúbica a octaédrica como el crecimiento del parámetro α , en incremento. Las flechas indican la dirección de crecimiento más rápido.

I.4 Nanodiamantes y sus aplicaciones

Los NDs en la década de los 90s se impusieron en sus diversas aplicaciones. El diamante cuenta con aplicaciones en diversas áreas desde abrasivos hasta disueltos en lubricantes que ayudan a reducir la fricción. Los Nanodiamantes pueden dispersarse tanto en aceite como agua. El uso de los NDs como semiconductores tiene grandes expectativas en el área de la electrónica para el desarrollo de transistores aprovechando su alta conducción térmica, que esto impediría un sobrecalentamiento en los dispositivos electrónicos (ver figura 1-6). (Bachmann et. al. 1991; Kraft 2007; Dearnaley, Arps 2005)

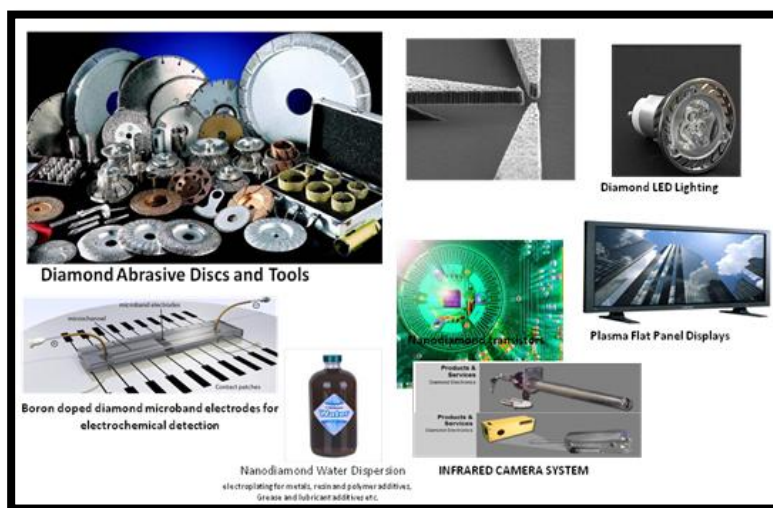


Figura 1-6 Aplicaciones de los NDs en herramientas mecánicas y dispositivos electrónicos.

Por otra parte los NDs tienen un alto potencial en el área biomédica. El diamante es un material biocompatible que podrían servir en el área de regeneración de tejidos o prótesis. Otra aplicación sería funcionalizándolos con proteínas para combatir enfermedades muy específicas. Los NDs semiconductores tienen la característica de presentar fluorescencia dando un gran aporte en el área de imagenología médica para obtener imágenes más

detalladas de algunas afecciones en tejidos dañados. Recientemente los NDs se han aplicado como una vía alternativa para tratar y combatir el cáncer (ver figura 1-7). (Rabeau, et al. 2007; Han, et al. 2010; Purto, et al 2010; Vadym 2012)

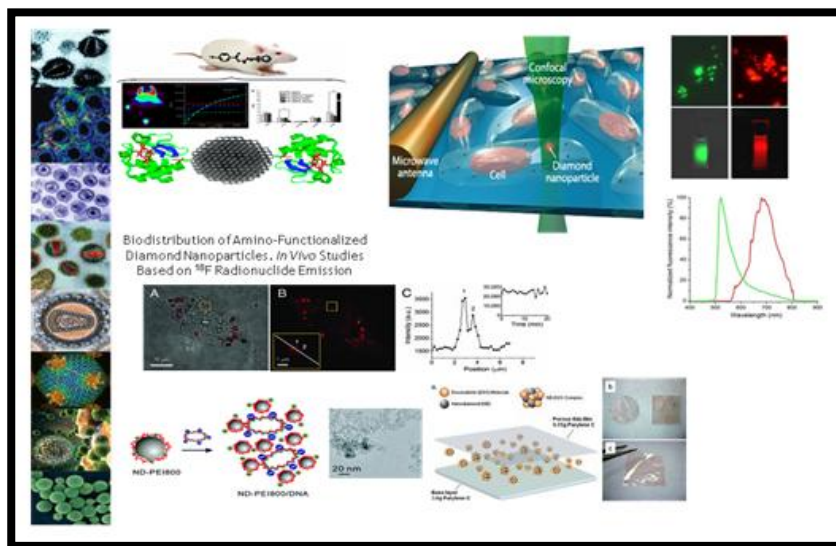


Figura 1-7 Aplicaciones de los NDs en medicina

I.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales, obteniendo su morfología y tamaño de grano (topografía) de los materiales. En éste método de alta resolución de imágenes es usado un haz de electrones acelerados (10 KeV) sobre la muestra (con un vacío de 10^{-5} Torr) provocando una multitud de procesos entre los cuales se encuentra la emisión de electrones Auger, electrones retrodispersados y electrones secundarios, tan solo aquellos electrones secundarios generados a unos pocos nanómetros de la superficie, podrán atravesarla y abandonarla. Estos electrones son muy sensibles a la topografía de la muestra, debido al pequeño volumen de generación del que provienen, es por ello que proporcionan una imagen

sobre una pantalla fluorescente donde se puede observar más a detalle la muestra (tamaño de partícula, forma de los granos, frontera de granos, etc.). (Dunlap 1997; Egerton R.F. 2005).

Las imágenes mostradas en esta tesis se han adquirido mediante dos SEM, uno JEOL XL30 ESEM-FEG y JEOL JIB-4500 trabajando con potenciales aceleradores entre 10 y 30 kV, intensidades de corriente de picoamperios a microamperios y filamentos de Wolframio.

I.6 Espectroscopía de dispersión de energía

La espectroscopía de dispersión de energía hace uso del espectro de rayos-X emitido por una muestra sólida que está siendo bombardeada por un haz de electrones para tener un análisis químico localizado en un área determinada, pudiendo detectar casi todos los elementos desde el número atómico 4 (Be) hasta 92 (U) (ver figura 1-8). El análisis cualitativo implica la identificación de las líneas espectrales, siendo bastante sencillo debido a la simplicidad de los espectros de rayos-X. El análisis cuantitativo (determinación de las concentraciones de los elementos presentes) implica la medición de la intensidad de líneas para cada elemento en la muestra y para los mismos elementos en los estándares de calibración de la composición conocida. (David A. Stoney, Paul L. Stoney. 2012).

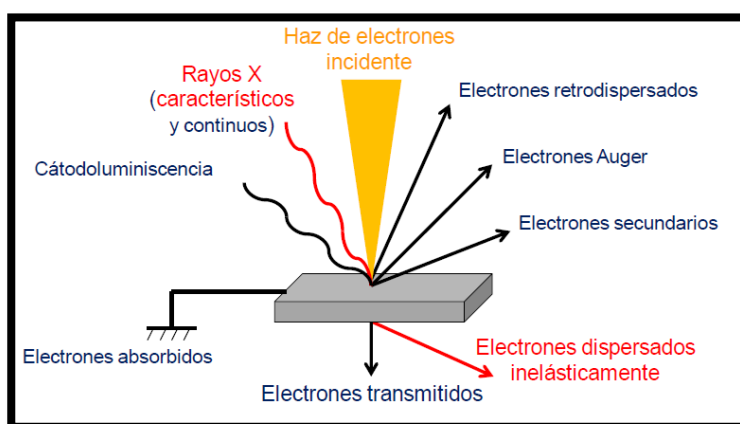


Figura 1-8 Emisión de partículas y energía dispersadas por la excitación de un haz de electrones incidentes en el análisis de espectroscopía por dispersión de energía.

I.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

En la determinación de las nanoestructuras, su morfología y su composición química en órdenes manométricos fue empleada la microscopia electrónica de transmisión. Los equipos que se utilizaron fueron **JEOL JEM-2010 (TEM)** con filamento de LaB_6 (hexaboruro de lantano) y **JEOL JEM-2100F (STEM)** con un cañón de electrones tipo emisión de campo-Schottky.

Las muestras para ser analizadas en MET fueron preparadas en una dispersión en un medio de etanol, raspando el sustrato y homogenizando en una tina de ultrasonido, después se colecta una cantidad de suspensión con una pipeta y se coloca una gota por gravedad sobre la rejilla de diámetro de 3 mm como se muestra en la siguiente figura 1-9. (Egerton R.F. 2005)

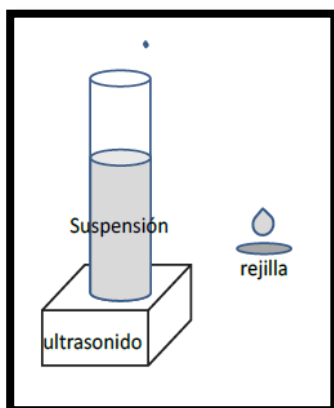


Figura 1-9 Preparación de muestras para MET dispersadas en etanol

I.8 Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una de las técnicas de caracterización de materiales más potente y más comúnmente utilizada en el análisis estructural de los cristales aportándonos

información estructural, las fases, la orientación preferencial y el grado de cristalinidad. El diagrama de difracción depende del tipo de estructura del compuesto creándose interferencias constructivas al sumarse los máximos obteniéndose de un haz monocromático de rayos X dispersados por el conjunto de planos cristalinos adyacentes de la red. La difracción de rayos X tiene lugar únicamente cuando la diferencia de camino óptico de las ondas dispersadas por dos planos adyacentes es igual a un número entero n de longitudes de onda λ , como expresa la ley de Bragg, (Ver figura 1-10).

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{ Sen } \theta$$

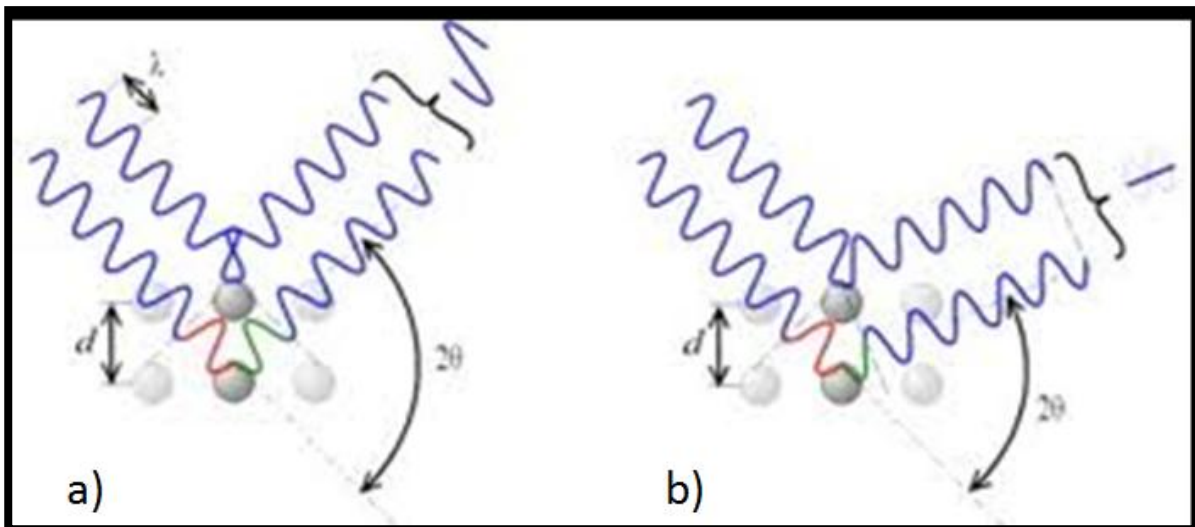


Figura 1-10 Técnica de difracción de rayos X. a) Suma de ondas en fase (se cumple el fenómeno de difracción), b) suma de ondas desfasadas (se anula la onda).

Según esta ley, la forma del diagrama de difracción (posición de los picos) depende de las direcciones de propagación de los haces dispersados (ángulos θ) con el espacio interplanar d_{hkl} , claro que si ésta condición no se cumple, la suma de ondas desfasadas da una intensidad difractada nula. Al tener distinta estructura cristalográfica cada material, el patrón de difracción de rayos X es único y característico, permitiendo estudiar las fases que están presentes en las muestras a estudiar. (Cullity, B. D. and S. R. Stock 1956)

El equipo que se utilizó para este análisis fue un difractor Rigaku D/Max-IIIB. La radiación monocromática incidente sobre la muestra es la correspondiente a la transición K_{α} de Cu ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$), el paso de barrido angular de 0.02° , con una velocidad de escaneo de $2^{\circ}/\text{min}$ y un valor de 2θ de comienzo en 20° y finaliza en 80° . Para el análisis se colocó la muestra sobre un portamuestra de Al. La determinación de fases cristalinas se realizó por medio de una comparación de los parámetros obtenidos, con las cartas de difracción de la base de datos EVA.

I.9 Caracterización por espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que nos permite obtener información detallada acerca de la estructura molecular del diamante sobre un sustrato de silicio con un espectrómetro XploRA™ excitando con un láser de 785 nm (rojo) y uno de 473 nm (azul), pinhole de 100 micras y para especificar el sitio a analizar utilizamos el objetivo de 10X. La importancia de esta técnica se basa en la razón de que cada estado molecular posee un espectro de vibración único que es asociado a su estructura.

En el análisis de la luz dispersada por un material al incidir sobre él una fuente laser de radiación monocromática ν_0 visible o infrarroja, de una pequeña porción de luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios en la frecuencia causados por cualquier perturbación en el material, en particular las vibraciones atómicas en un cristal (cuantizadas en fonones). El espectro Raman está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Stokes ($\nu_0 - \nu_r$) y anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_r$) situadas simétricamente a ambos lados, las cuales son el resultado de pasar de un estado de energía no permitido a uno permitido mayor al que tenía inicialmente, o bien, si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor se produce una transferencia de

energía de la molécula al fotón. Cada material tiene un valor ν_r característico de su estructura poliatómica y de la naturaleza de sus enlaces químicos que la conforman.

La técnica de análisis que se realiza sobre el material, analiza sin necesidad de ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, la técnica no es destructiva. (Larkin P.J. 2011)

1.10 Justificación

El Diamante es un cristal que consiste de átomos de carbono tetrahedrales con enlaces híbridos sp^3 con una estructura cúbica. Los átomos de carbono son pequeños y se encuentran a una distancia muy corta lo que propicia una dureza extrema colocando a este material como el más rígido del mundo.

Todas las aplicaciones con las que cuenta el diamante se deben a sus excelentes propiedades tanto físicas como químicas. Sin embargo la rareza y el alto costo del diamante natural limitan sus aplicaciones y es por eso que muchos científicos están buscando nuevos métodos de bajo costo para sintetizarlo.

En los últimos años se han desarrollado un gran número de técnicas para sintetizar diamantes, especialmente las de CVD. Ingenieros químicos, ingenieros cerámicos y técnicos en materiales juegan un rol importante en la manufactura del diamante sintético, especialmente dedicándole un enfoque de diseño en la producción en gran escala. La primera síntesis meta-estable de diamante fue reproducida en 1968. 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, este último ayuda al crecimiento preferencial del diamante en lugar del grafito.

El diamante sintetizado por CVD puede mostrar propiedades comparables con el diamante natural. En la actualidad existe mucho optimismo de que se puede extender los métodos de CVD del laboratorio a una escala industrial. Estas técnicas proveerán una gran alternativa económicamente viable sobre los métodos tradicionales de alta presión-alta temperatura.

Se sabe que Japón es hoy en día 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.

I.11 Hipótesis

Es posible sintetizar NDs por los métodos CVD y HF-CVD, mediante la implementación de un reactor HF-CVD diseñado y construido en el laboratorio, utilizando como precursores CH₄ y H₂.

I.12 Objetivos

I.12.1 Objetivo general

Síntesis y caracterización de Nanocristales de diamante por CVD y HFCVD.

I.12.2 Objetivos específicos

- Sintetizar NDs por el método de CVD
- Diseñar y construir un reactor HFCVD
- Sintetizar NDs en el reactor HFCVD
- Analizar la morfología de los NDs mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)
- Analizar la estructura cristalina de los NDs mediante Difracción de Rayos-X
- Analizar los NDs mediante Espectroscopía Raman

Capítulo II: Metodología experimental

II.1 Materiales

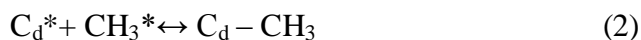
Para el proceso experimental se necesitaron los siguientes materiales:

- Reactor CVD
- Horno de calentamiento de 3 zonas (marca Lindberg/blue)
- Reactor HFCVD
- Medidor de presión de alto vacío <10 Torr (marca MKS)
- Medidor de presión a bajo vacío > 10Torr (marca MKS)
- Alambre de Tungsteno “W” de 0.5 mm de diámetro (marca Sigma-Aldrich)
- Gas Metano CH₄ 99.999% de pureza
- Gas Hidrógeno H₂ 99.999% de pureza
- Bomba de vacío de 8 HP (marca Edwards)
- Flujómetros manuales (marca Omega)
- Regulador y fuente de corriente eléctrica de 0-40 V y 0-30 A (marca Xantrex)
- Conexiones y tuberías de acero inoxidable
- Alcohol isopropílico 91%
- Sustratos de Si (111) tipo P
- Sustratos de Si (100) tipo P
- Sustratos de Cuarzo recubiertos con Au
- Campana extractora de gases

II.2 Método de síntesis

II.2.1 CVD

La técnica CVD involucra flujo de reactantes en fase gaseosa y reacciones químicas superficiales para la formación de diamante sobre una superficie sólida. En el depósito del diamante es necesario un precursor que contenga carbono necesario para la nucleación y crecimiento de diamante. Hay una gran cantidad de precursores en base a carbono que pueden utilizarse para depositar diamante, pero el metano es la más usual. El primer intento en el crecimiento de diamante por CVD fue reportado por Eversole en 1949. Este periodo puso en marcha la exploración de varias técnicas de CVD para la síntesis de películas de diamante y recubrimientos en la década de 1980. La activación de los gases puede realizarse a través de procesos térmicos (como HFCVD) o mediante transferencia de energía de las colisiones en fase gaseosa con electrones excitados libres (como el MPCVD). En 1981 se encontró que la adición de hidrógeno atómico en el proceso CVD estabilizaba la formación del diamante, promoviendo su crecimiento. El crecimiento de diamante tiene lugar a partir de un sitio de activación en la superficie del sustrato donde es absorbido el hidrógeno (1), seguido por una reacción de adhesión (2) de un radical de hidrocarburo como CH_3 . C_d que representa un radical superficial. Existe una competencia entre la reacción de activación superficial (1) y la recombinación del átomo de hidrógeno con la superficie del sitio radical (3). (Ashfold M. N. R. 1994)



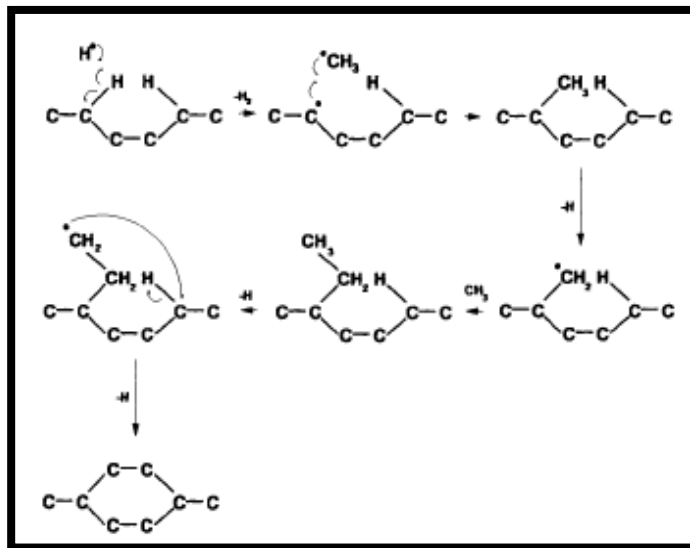


Figura 2-1 Esquema de una posible reacción para el crecimiento de diamante

Durante un gran periodo de alrededor de 20 años, el diamante se creció por CVD en películas de unas cuantas micras por 1hr y con un temperatura del sustrato de 1000 °C aproximadamente con mezclas de gases hidrógeno-metano, éste último entre 0.1-2%.

Durante la década de 1990 se realizaron estudios de alta presión con la finalidad de crecer diamante homoepitaxial, dando como resultado un aumento en la temperatura con parámetros que utilizaron > 1000°C y presiones relativamente altas alrededor de 150 Torr (ver figura 2-2). (May P.W. 1996; Trans. R., Lond. A. 2000)

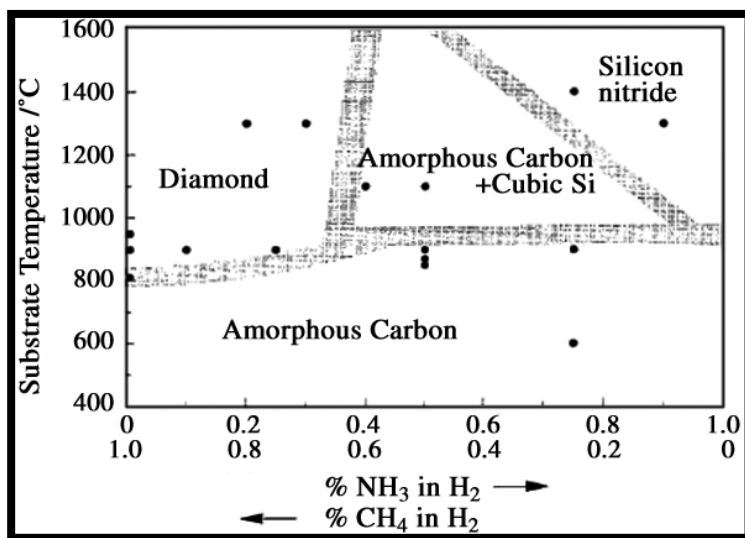


Figura 2-2 Diagrama de fases para distintas películas de carbono sobre un sustrato de Si por CVD, a diferentes proporciones de metano en hidrógeno.

II.3 Proceso experimental.

Para la síntesis de NDs se han propuesto dos métodos experimentales, CVD y HFCVD, con los cuales se pretende dar inicio a la producción de éste material.

II.3.1 Depósito de vapores químicos (CVD)

Para la síntesis de NDs por CVD se utilizaron algunas condiciones ya mencionadas en la literatura, pero se hicieron algunos cambios para mejorar la síntesis, a continuación se presentan las condiciones experimentales:

- Presión ~0.9 Torr
- Temperaturas del horno de 3 zonas: $Z_1 = 1200\text{ °C}$, $Z_2 = 900\text{ °C}$ y $Z_3 = 520\text{ °C}$.
- Flujo de gases: $\text{CH}_4 = 3.6\text{ sccm}$ y $\text{H}_2 = 360\text{ sccm}$ con una presión de ~20 Torr.
- Tiempo de depósito 1 hora
- Cerrar flujo de gases CH_4 y H_2 , y apagar horno

- Extracción de sustrato

II.3.2 Depósito de vapores químicos con filamento caliente (HFCVD)

Para la síntesis de NDs por CVD se utilizaron algunas condiciones ya mencionadas en la literatura, pero se hicieron algunos cambios para mejorar la síntesis, a continuación se presentan las condiciones experimentales: (ver Tabla 2-1)

Tabla 2-1 Parámetros de síntesis de NDs.

Parámetros	
Voltaje	~ 3.5 V
Corriente	~ 15-17 A
Tiempo	1 hr
Presión	30, 70 y 100 Torrs
CH ₄	5%
Temperatura del filamento	~2200 °C
Temperatura del sustrato	~ 1000 °C

II.3 Diseño del reactor

En nuestro caso fue importante implementar un método que se adecuara a nuestras necesidades y recursos para la síntesis de NDs, por éste motivo tuvimos que diseñar un reactor HFCVD utilizando algunos materiales del laboratorio de materiales optoelectronicos y algunos otros fueron adquiridos mediante compra.

El reactor HFCVD es un reactor tubular de cuarzo (1730 °C, punto de fusión cuarzo) de 50 cm de largo y 2.5 in de diámetro. En sus extremos cuenta con un par de tapas de acero industrial grado 316 (con designación S31600 C= 0.08%, Mn= 2.0%, P= 0.04%, S= 0.03%,

Si= 0.75%, Cr= 16.0 a 18.0%, Ni= 10.0 a 14.0%, Mo= 2.0 a 3.0%) teniendo un grado de implante médico caracterizando así como inerte a diversas reacciones sobre la superficie del material, estas piezas fueron maquinadas con características propiamente asignadas, las 2 ajustan al tubo de cuarzo mediante una rosca y forzando a su vez a que quede sellado el tubo con un par empaques redondos de neopreno, y a sus extremos otro par de teflón evitando que se rompa con la presión ejercida por la succión de la bomba de vacío.

Una de las tapas cuenta con 4 posibles accesos (2 de 3/4 in y 2 de 1/4 in diam.) para algún dispositivo de flujo o de medición del lado frontal. En un par de accesos decidimos colocar 2 electrodos de Cu recubiertos con cerámica por los cuales se suministrará la energía eléctrica al filamento de W; en los otros accesos el flujo de gases. En uno de los 2 accesos de 1/4 in se coloca un termopar tipo K. y en el otro acceso un conjunto de conexiones de acero por donde se introducirán los gases (CH₄, H₂ y NH₃). Las conexiones de los flujos de gases se unen a un tubo de acero inoxidable de 1/4 in que se conecta hasta el nivel del filamento de W. En el área donde se produce las posibles reacciones el flujo de gases llegan con una velocidad de 257.746 cm/min a 360 sccm de H₂ y 3.6 sccm de CH₄, calculado en base a las siguiente ecuación de flujo:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \rho \cdot A \cdot v$$

$$\dot{m} = \rho \cdot A \cdot v$$

$$v = \frac{\dot{m}}{\rho \cdot A}$$

$$v = \frac{\dot{m}}{[\rho \text{ \% } H_2 + \rho \text{ \% } CH_4]} = 257.746 \frac{cm}{min}$$

Los electrodos, el porta sustrato y el tubo del flujo de gases están fijos en una montura de acero, solo que los electros se encuentran aislados con cuarzo. La tapa del otro extremo cuenta con un par de roscas una para fijarse al tubo de cuarzo y la otra para el sistema de vacío.

Según la figura 2-3 el sistema de flujo de vacío cuenta con 2 piezas de acero inoxidable, las cuales fueron maquinadas en un torno con especificaciones propias, consta de 2 tubos de acero inoxidable de 10 cm los cuales fueron sellados de un extremo uno colocado en la salida del reactor y el otro tubo previamente sellado en la bomba de vacío acoplados con 3 mangueras de teflón de ¼ in y una más a un manómetro digital para presiones relativamente altas (~10 Torr en adelante) MKS Baratron. Es importante señalar que debe existir un ambiente libre de O₂ en el interior del reactor por lo cual utilizamos una bomba de vacío Edwards (12 HP), esto para evitar la oxidación del filamento de W (temperaturas ~3410 °C).

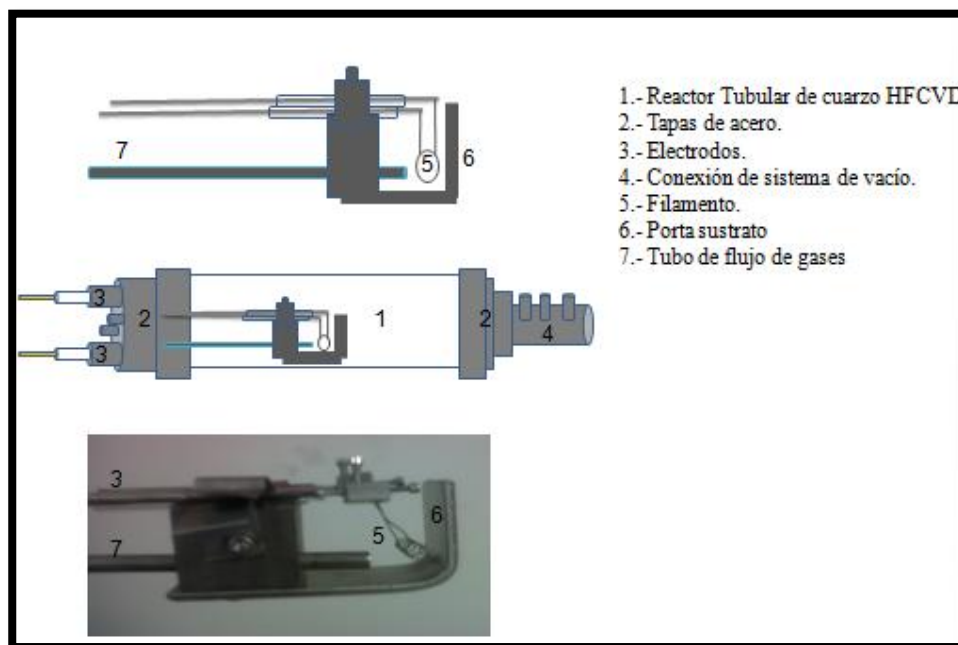


Figura 2-3 Diagrama de la estructura y componentes del reactor HFCVD

Para montar el reactor HFCVD se mandó fabricar una estructura metálica con dimensiones adecuadas para la buena manipulación del mismo (0.38 m de ancho/ 1.15 m de largo/ 1.3 m de altura). En la base se colocó un par de abrazaderas metálicas, las cuales reposan las tapas metálicas de los extremos de reactor HFCVD. Al nivel de cada abrazadera se colocaron un par de ventiladores para mantener una temperatura baja en esas zonas. El suministro de energía eléctrica (corriente directa de 0-40 V y 0-30 A) es regulado por una fuente XANTREX.

Por último cuenta con un sistema de calefacción que envuelve al reactor HFCVD cuarzo, la cual nos ayudará a mantener condiciones térmicamente óptimas para el depósito de NDs.

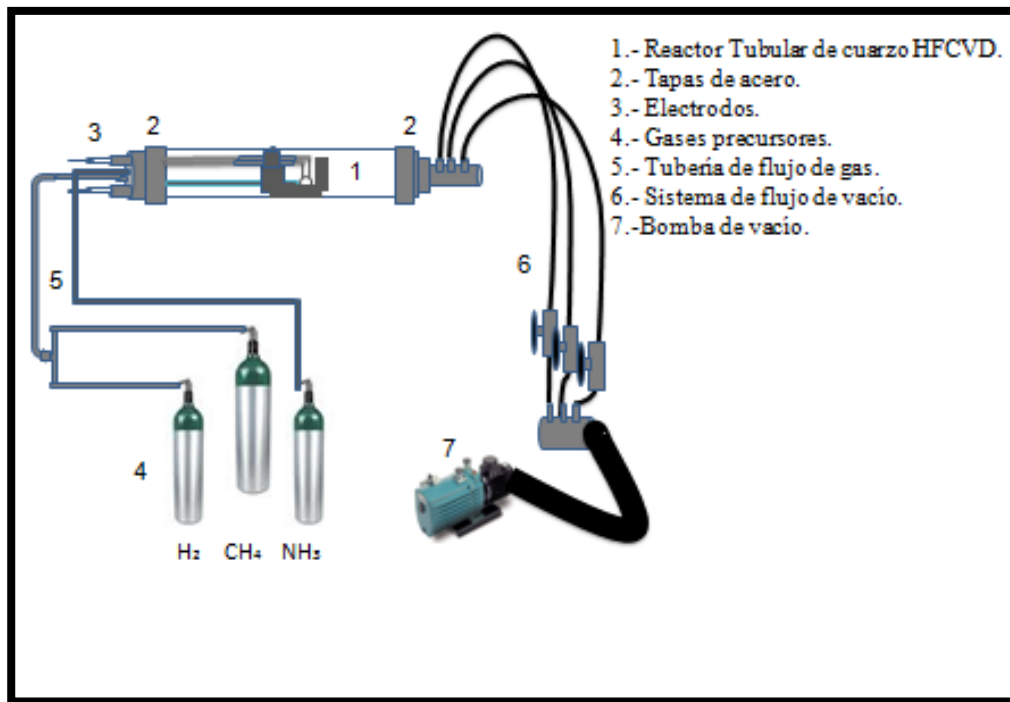


Figura 2-4 Diagrama general del reactor HFCVD

II.3 Operación del reactor

Para manipular el reactor HFCVD consta de un proceso que pudiera ser prácticamente sencillo, aunque también peligroso debido a los gases precursores que se utilizan. La experiencia de muchos intentos para acertar en el proceso óptimo para la síntesis de NDs en nuestro reactor HFCVD hemos llegado a tomar en cuenta todas las posibles fallas y/o varianzas durante la técnica ya estandarizada por nosotros. Al comenzar la síntesis es indispensable:

- 1) Introducir al reactor el sustrato (Si, cuarzo/Au, etc.) previamente exfoliado con pasta con diamante de 3 micras (DCM030.5).
- 2) Encender bombas de vacío (> 1Torr),
- 3) Buscar posibles fugas de gases en cada unión, rosca, manguera, cuerpo del reactor, etc., con alcohol etílico o isopropílico (> 90% de pureza)
- 4) Se enciende la resistencia de W para calentar el sustrato ~1000°C.
- 5) Se abre la combinación de gases H₂ y CH₄.

Lo anterior mencionado se refiere a los pasos principales al comenzar la síntesis, manteniendo regulada la temperatura del sustrato. La síntesis se propuso optimizarla a una hora.

Tabla 2-2 Bitácora de distribución de actividades en base al tiempo.

Hora (HH:MM)	Min	Actividad
	0	Colocar sustrato y se introduce junto con la montura al reactor tubular
	1	Abrir flujo de H ₂ (360 sccm) y CH ₄ (~3.6 sccm)
	2	Aumento de flujo de corriente eléctrica de la resistencia (7 A)
	5	Cierre de válvulas de flujo de vacío y regular presión a ≥ 150 Torr
	7	Aumento de flujo de corriente eléctrica de la resistencia (9 A)
	9	Aumento de flujo de corriente eléctrica de la resistencia (12 A)
	10	Aumento de flujo de corriente eléctrica de la resistencia (15 A)
	12	Aumento de flujo de corriente eléctrica de la resistencia (17 A)
	15	Aumento y mantener de flujo de corriente eléctrica de la resistencia (19 A)
	20	Tomar tiempo de depósito de 1 hr
	80	Cortar el flujo de gases
	85	Bajar gradualmente la temperatura de la resistencia
	87	Abrir totalmente válvulas de flujo de vacío
	90	Dejar enfriar ~10 min
	100	Abrir y sacar sustrato

Capítulo III: Resultados y discusión

III.1 CVD

Cabe mencionar que los resultados que presentamos a continuación fueron realizados en un reactor tubular de cuarzo a través en el cual no se utilizó resistencia interna para la descomposición de los gases precursores (metano e hidrógeno). Como en los primeros intentos experimentales ignorábamos ciertos aspectos y de misma manera cometimos algunos errores como el introducir piezas contaminadas (ver fig. 3-1). Las muestras se contaminaron debido a que se introdujo una

pieza de cuarzo con GaN donde se colocó el sustrato, lo cual contaminó los depósitos de las muestras debido a que se ha observado que el GaN se difunde en el cuarzo y es difícil removerlo, pero a altas temperaturas se disocia.

Tabla 3-1 Distribución de parámetros de síntesis por CVD.

Sustrato	Flujo CH4 sccm	Flujo H2 Sccm	Presión Torrs	Temperatura °C			Observaciones
				Z1	Z2	Z3	
Si (100)	30	360	22	1200	910	520	Negro
Si (100)	10	360	21	1200	900	500	NO
Si (100)	40	720	37	1200	900	510	NO
Si (100)	10	510	44	1000	920	512	Negro
Si (100)	70	380	24	1200	900	760	NO

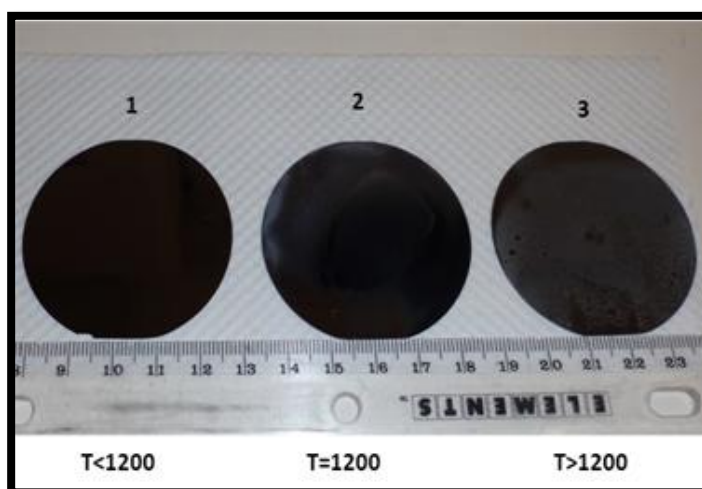


Figura 3-1 Muestras obtenidas durante las primeras síntesis experimentales

III.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En las figuras 9, 10, 11 se muestran imágenes del depósito contaminado con Ga, material producido por el método CVD con una presión ($P=22$ Torr), las temperaturas de las zonas del horno ($T_{z1}=1100$ °C, $T_{z2}=900$ °C y $T_{z3}=520$ °C) y flujo de precursores ($CH_4=10$ sccm, $NH_3=30$ sccm y $H_2=380$ sccm) pudimos obtener algunas estructuras en forma de cebollines, de las cuales se debe tomar en cuenta el desprendimiento de fibras; las estructuras en forma de cebollines se puede decir que son entre 5 y 10 μ de diámetro y a lo largo hacia el límite en el desprendimiento de las fibras entre 15 y 20 μ , las fibras tiene un diámetro entre 25 y 30 nm, pero longitudes que están alrededor de las 50 μ . Cabe mencionar que se observa una gran uniformidad en estructuras de la misma morfología.

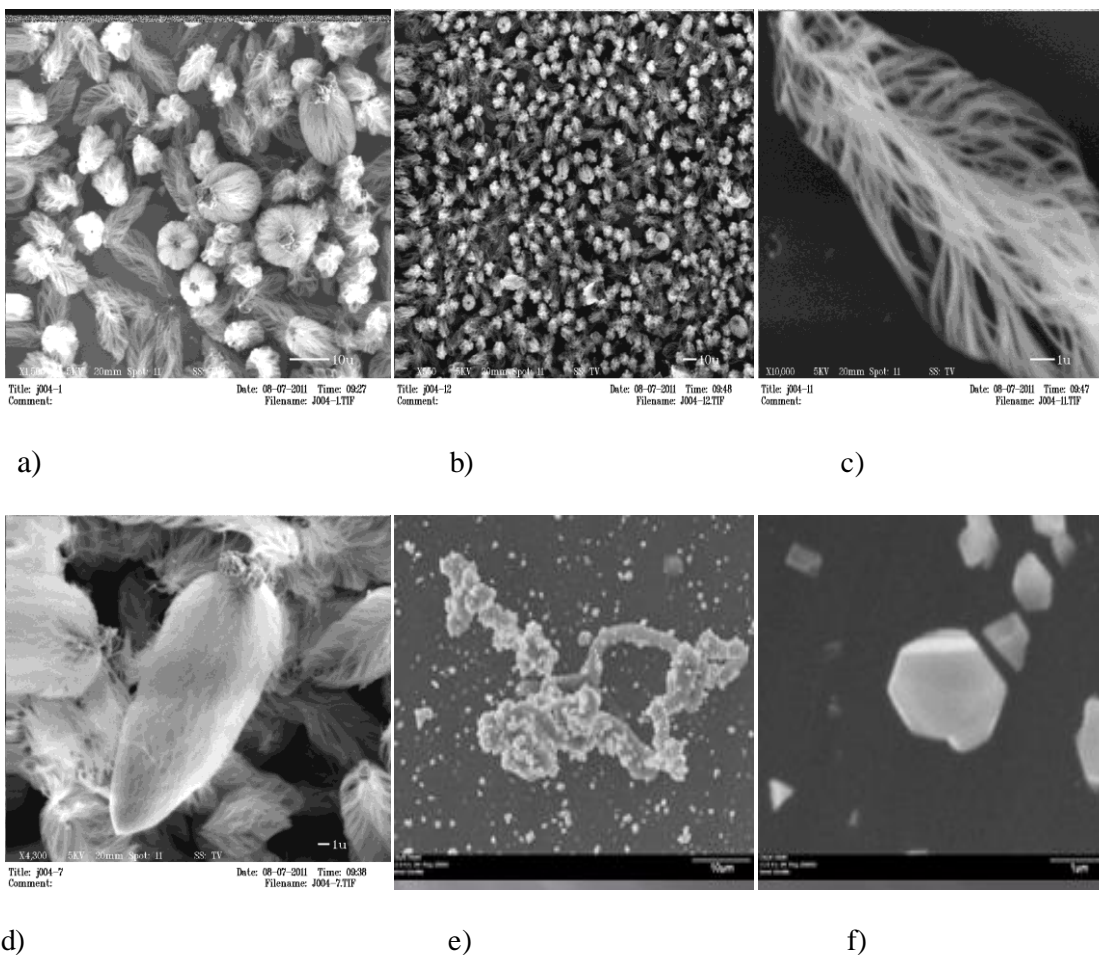


Figura 3-2 Micrografías de barrido de electrones de la muestra con $T=900^{\circ}\text{C}$ en el sustrato de Si (100) tipo “P” contaminado con Ga. En la micrografía a) podemos observar las estructuras en forma de cebollines, en la micrografía b) se observa una gran uniformidad sobre el sustrato de Si, en la micrografía c) se observa el desprendimiento de fibras provenientes de las estructuras en forma de cebollines, en la micrografía d) puede observarse más a detalle al momento de la formación de las fibras a partir de una estructura principal o semilla de nucleación. En la micrografía e) y f) podemos observar unos cristales los cuales corresponden Ga y la formación de algunas fibras alrededor de los mismos.

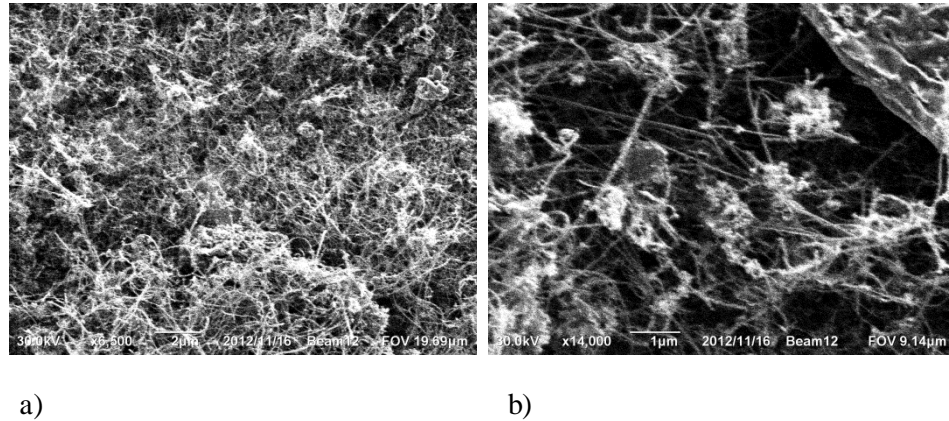


Figura 3-3 Micrografías de barrido de electrones de la muestra con $T= 900^{\circ}\text{C}$ en el sustrato de Si (100) tipo “P” contaminado con Ga. En la micrografía a) podemos observar una amplia formación de estructuras en forma de fibras, en la micrografía b) se observa una ampliación de una zona de la micrografía a).

III.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En la figura 16 se puede observar la morfología de las estructuras por MET del depósito de fibras por el método de CVD, donde nos dan a notar el desprendimiento de las fibras a partir de una semilla, donde aun así muchas de ellas llevan una misma tendencia a la dirección del desprendimiento. Una característica primordial es que tienen una longitud en el orden de las micras y su diámetro se encuentra ~ 20 nm y ~ 30 nm. En cuanto al difractograma que nos arroja TEM podemos observar que no existe un patrón de difracción característico de un material cristalino como se observa en la figura 17, por lo que deducimos que es un material amorfo.

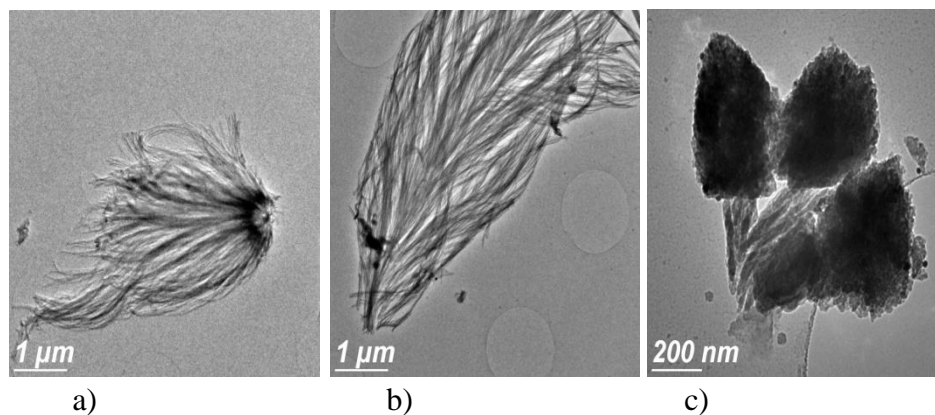


Figura 3-4 Micrografía de transmisión de baja resolución de la muestra con $T=900^{\circ}\text{C}$ en el sustrato de Si (100) tipo "P" contaminado con Ga. En la micrografía a) podemos observar las estructuras de fibra, en la micrografía b) se observan fibras de longitudes mayores a las de $10\ \mu\text{m}$ y en c) se observan centros de nucleación de las fibras.

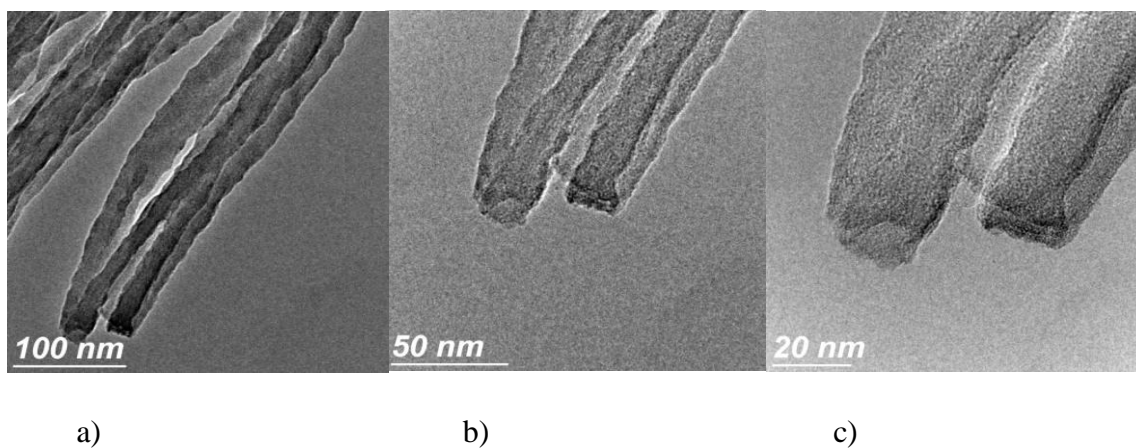


Figura 3-5 Micrografía de transmisión de alta resolución de la muestra con $T=900^{\circ}\text{C}$ en el sustrato de Si (100) tipo "P" contaminado con Ga. En la micrografía a) podemos observar las estructuras de fibra, en las micrografías b) y c) son unas ampliaciones de a) donde se puede ver que las fibras tienen un diámetro de alrededor de 25 a 30 nm.

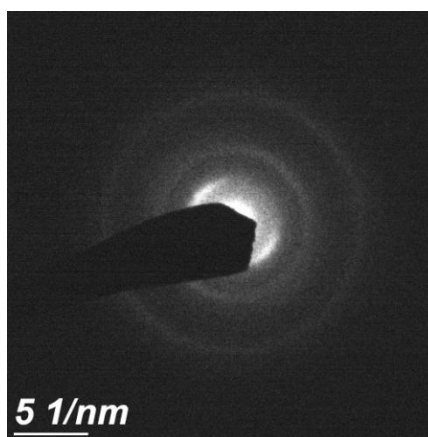


Figura 3-6 Difractograma MET de las fibras sin un patrón definido, por lo cual da la tendencia a un material amorfo

III.1.3 Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

En base a los resultados experimentales anteriores procedemos a hacer una caracterización químico-elemental por medio de un análisis EDS de los depósitos de las fibras por CVD ya analizadas por MEB y MET. En estos espectros se puede observar que aparecen picos correspondientes a los elementos constituyentes al depósito de gases (carbono) y del contaminante (galio), correspondiendo a las siguientes transiciones: para el carbono, la transición $K\alpha=0.2774$ KeV; para el galio $L_{\alpha}^1= 1.096$ KeV y $K\alpha= 9.2429$ KeV, para el silicio $K_{\alpha}^1= 1.7398$ KeV y para oxígeno $K_{\alpha}^1= 0.5259$ KeV. Como se puede observar los siguientes espectros los cuales corresponden a un disparo realizado en zonas específicas de interés sobre las muestras. En la figura 12 podemos observar una semilla de donde nacen las fibras con una mayor concentración de Ga, en la figura 13 corresponde a una de las fibras con una mayor prevalencia en las que podemos observar una mayor concentración de Si y en la figura 14 corresponde a otra de las fibras en de las mismas muestras analizadas con una alta concentración de Si. En la figura 15 podemos observar a más detalle y corroborar en el mapa elemental que corresponde a fibras de Óxido de Silicio con carbono depositado en su superficie, esto debido a su gran uniformidad en la distribución elemental.

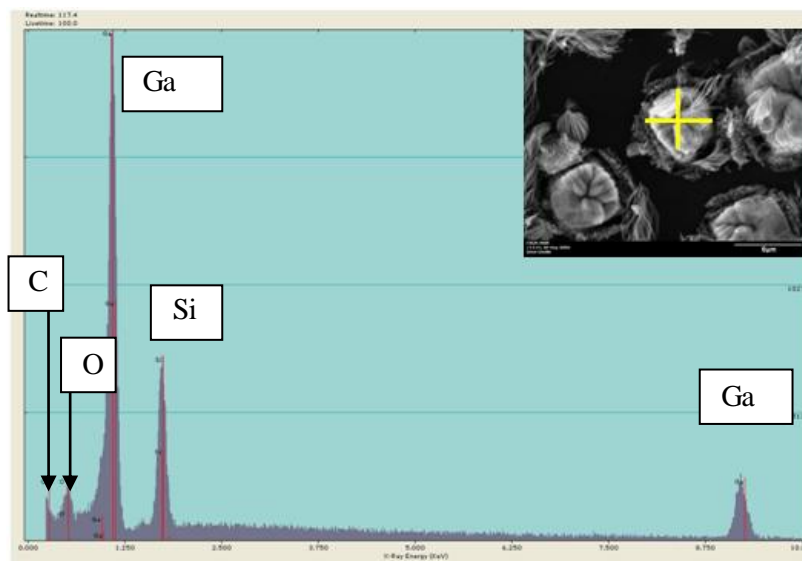


Figura 3-7 Espectro de dispersión de energía de los depósitos de fibras de óxido de silicio recubiertas por carbono sintetizados por el método de CVD. Corresponde a un disparo en cruz de las semillas donde se observa el crecimiento de las fibras con una prevalencia de Ga y en menor proporción Si, O y C.

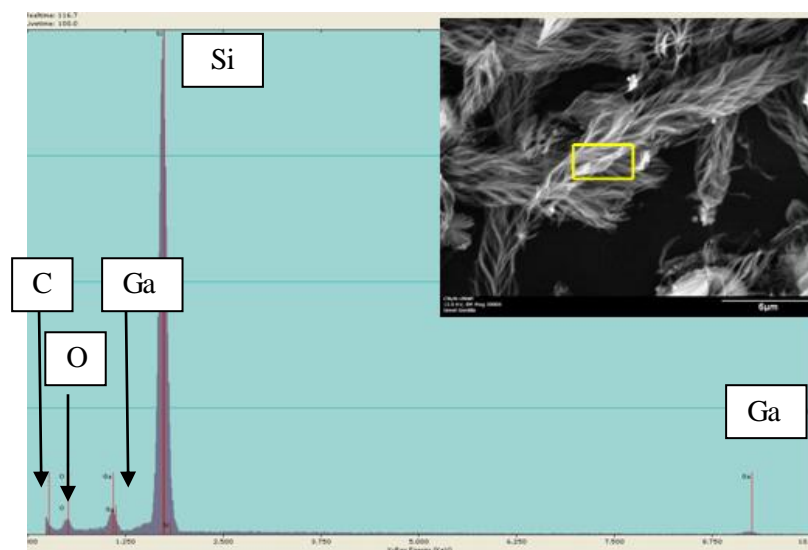


Figura 3-8 Espectro de dispersión de energía de los depósitos de fibras de óxido de silicio recubiertas por carbono sintetizados por el método de CVD. Corresponde a un disparo sobre un área las fibras con una alta prevalencia de Si, Ga, O y C.

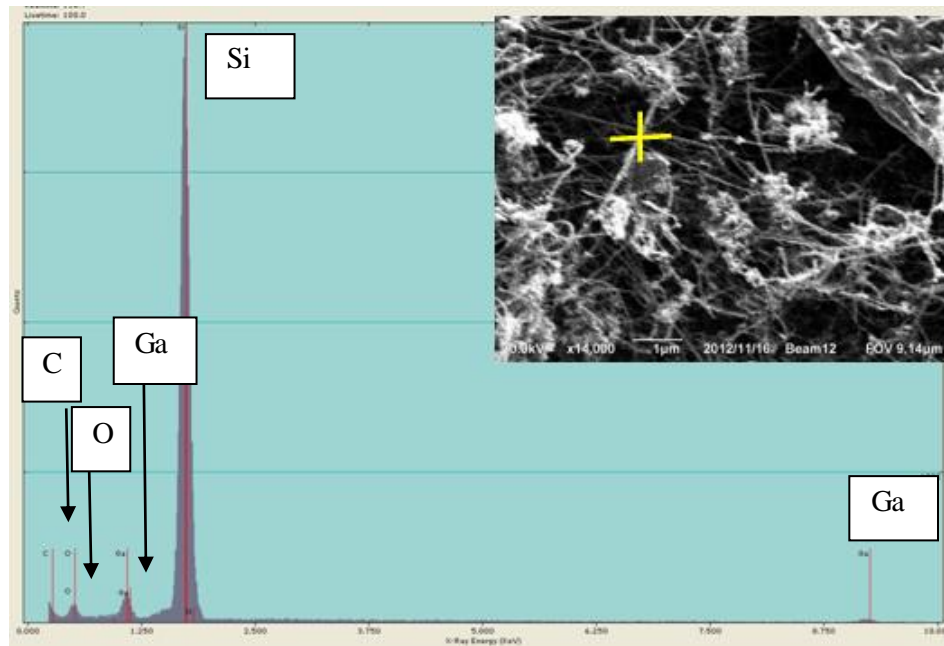


Figura 3-9 Espectro de dispersión de energía de los depósitos de fibras de óxido de silicio recubiertas de carbono sintetizados por el método de CVD. Corresponde al un disparo en cruz sobre una de las fibras con una alta prevalencia de Si, Ga, O y C.

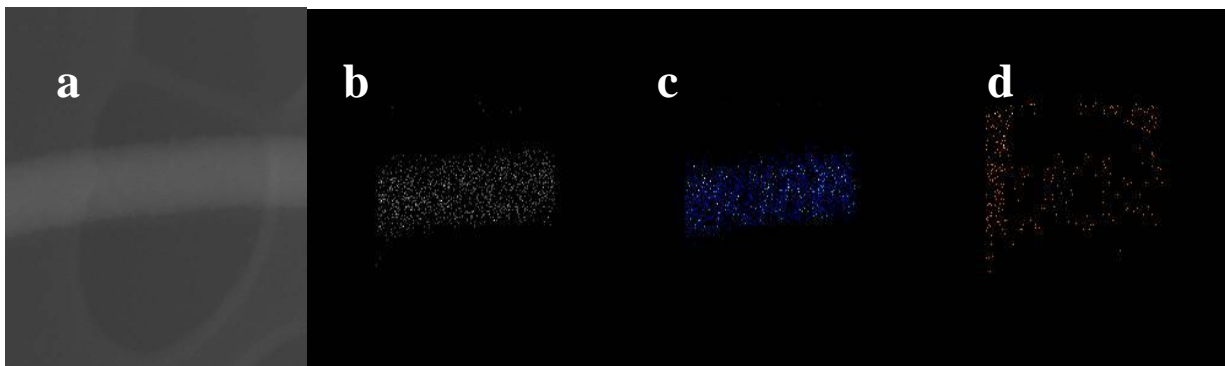


Figura 3-10 Espectro de dispersión de energía hecho en un MET de los depósitos de fibras de oxido de silicio recubiertas de carbono sintetizados por el método de CVD. Se muestra un mapa elemental EDS de un disparo sobre el área de una fibra. a) Micrografía MET, b) O K α (blanco), c) Si K α (azul) y d) C K α (naranja).

III.2 HFCVD

Para la síntesis se utilizó un reactor tubular de cuarzo HFCVD construido exprofeso con la idea de disociar los precursores (metano e hidrógeno) para finalmente formar diamante.

Tabla 3-2 Distribución de parámetros de síntesis por HFCVD.

Sustrato	Flujo	Flujo H2	Presión	Temperatura °C		Observaciones
	CH4 sccm	Sccm		Sustrato	Resistencia	
Si (110)	10	360	19.9	600	~1500	NO
Si (111)	10	260	9.3	1000	~1800	NO
Si (111)	20	260	24.2	1200	~1800	Negro
Si (111)	3.6	360	30	1200	~2200	Gris opaco
Si (111)	10	360	32	1200	~2200	Negro
Si (111)	3.6	360	70	1200	~2200	Gris opaco
Si (111)	10	360	70	1200	~2200	Negro
Si (111)	3.6	360	100	1200	~2200	Gris opaco
Au/Cuarzo	3.6	360	100	1200	~2200	Naranja
Si (111)	10	360	100	1200	~2200	NO
Au/ Cuarzo	10	360	100	1200	~2200	Naranja/Negro

III.2.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En las figuras 3-11 a la 3-15 se muestran imágenes de MEB del depósito de diamante producidas por el método HFCVD a distintas presiones (Torr) y flujo de gas estructuras en varias morfologías correspondientes a las de diamante desde cúbicas hasta octaédricas, pero solo hubo crecimiento en los depósitos con baja concentración de CH_4 y en base a estos resultados podemos definir que existió una variación a la temperatura del sustrato. Las muestras analizadas fueron realizadas en un equipo JEOL XL30 ESEM-FEG.

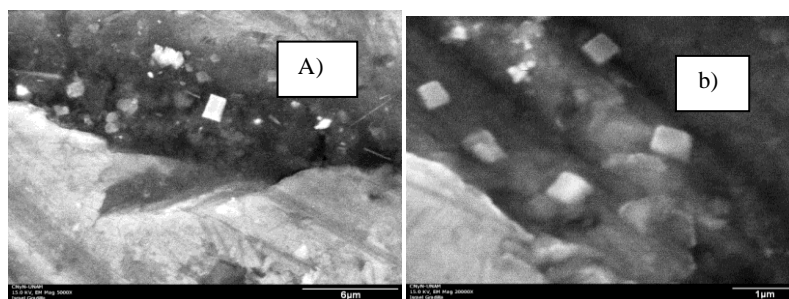


Figura 3-11 Micrografía de barrido de electrones de los depósitos a 30 Torr y 3.6 sccm, escala: a) 6 μm y b) 1 μm . Aceleración de voltaje: a) 15 y b) 30 kV y amplificación: a) 2500x y b) 50000x

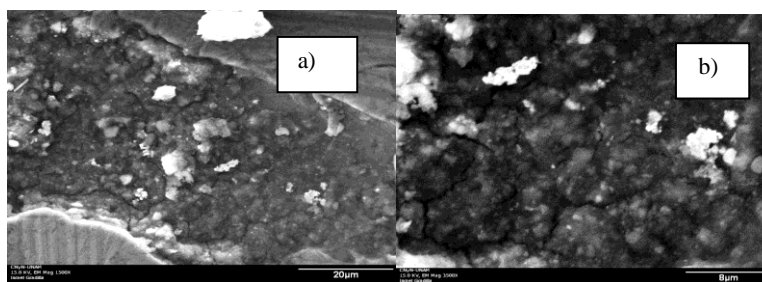


Figura 3-12 Micrografía de barrido de electrones de los depósitos a 30 Torr y 10 sccm, escala: a) 20 μm y b) 8 μm . Aceleración de voltaje: a) 15 y b) 30 kV y amplificación: a) 2500x y b) 50000x.

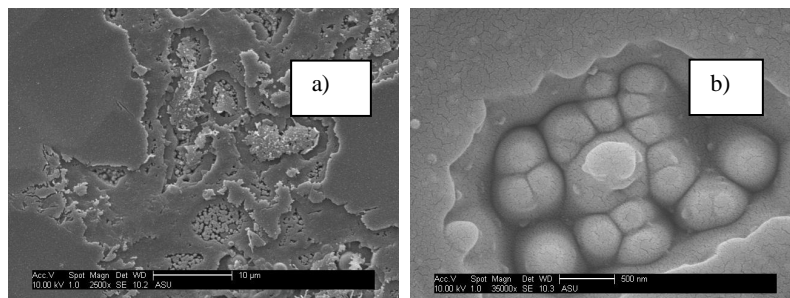


Figura 3-13 Micrografía de barrido de electrones de los depósitos a 70 Torr a 3.6 , escala: a) 10 µm, b) 500nm. Aceleración de voltaje: a) 15, b) 15 y c) 30 kV y amplificación: a) 2000x, b) 50000x.

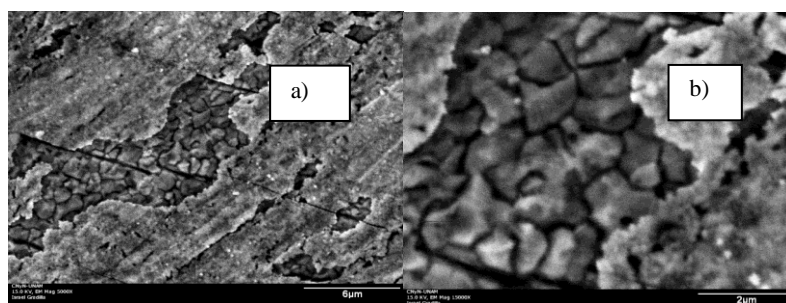


Figura 3-14 Micrografía de barrido de electrones de los depósitos a 70 Torr y 10 sccm, escala: a) 6 µm y b) 1 µm. Aceleración de voltaje: a) 15 y b) 30 kV y amplificación: a) 2500x y b) 50000x.

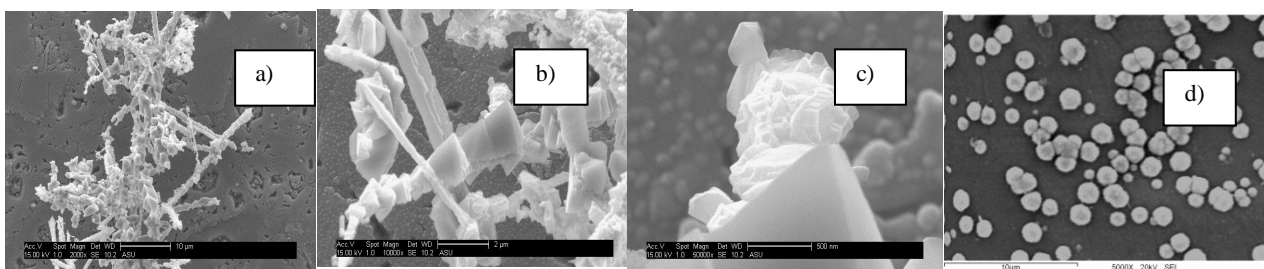


Figura 3-15 Micrografía de barrido de electrones de los depósitos a 100 Torr y 3.6 sccm, escala: a) 10 µm, b) 2 µm, c) 500nm y d) 10 µm. Aceleración de voltaje: a) 15, b) 30 kV y 20 kV amplificación: a) 2000x, b) 10000x, c) 50000x y d) 50000x.

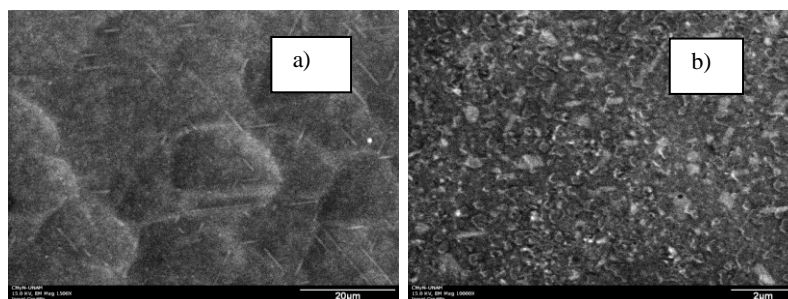


Figura 3-16 Micrografía de barrido de electrones de los depósitos a 100 Torr y 10 sccm, escala: a) 20 μm y b) 2 μm . Aceleración de voltaje: a) 15 y b) 30 kV y amplificación: a) 2500x y b) 50000x.

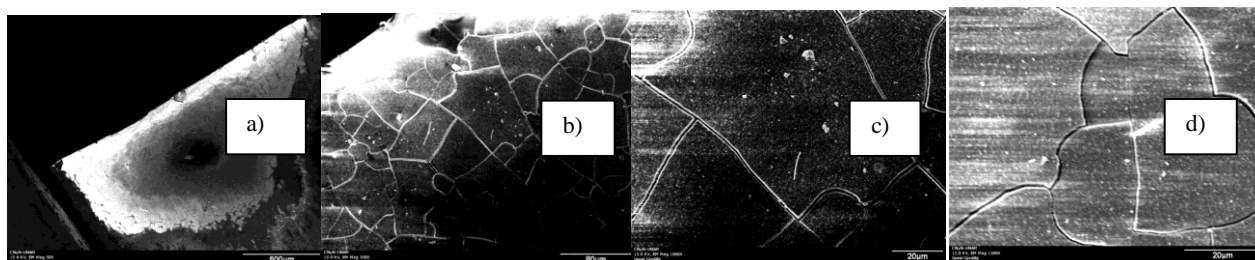


Figura 3-17 Micrografía de barrido de electrones de los depósitos a 100 Torr y 3.6 sccm, escala: a) 600 μm , b) 80 μm , c) 20 μm y d) 20 μm . Aceleración de voltaje: a) y b) 15, c) y d) 30 kV y amplificación: a) 2000x, b) 2000x, c) 10000x y d) 10000x.

III.2.2 Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)

En base a los resultados experimentales anteriores procedemos a hacer una caracterización químico-elemental por medio de un análisis EDS de los depósitos HFCVD ya analizadas por MEB. En estos espectros se puede observar que aparecen picos correspondientes a los elementos constituyentes al depósito de gases (carbono),

correspondiendo a las siguientes transiciones: para el carbono, la transición $K\alpha=0.2774$ KeV; para el silicio $K\alpha^1= 1.7398$ KeV y para oxígeno $K\alpha^1= 0.5259$ KeV. Como se puede observar los siguientes espectros los cuales corresponden a un disparo realizado en zonas específicas de interés sobre las muestras. En la figura 3-16 podemos observar un área de nucleación donde prevalece las concentraciones más altas de C, Si y O este depósito realizado a un flujo de CH_4 de 3.6 sccm y en la figura 3-17 corresponde a depósitos con un flujo de CH_4 de 10 sccm en las que muestran análisis donde predominan altas concentraciones de Si. En la figura 3-18 podemos observar un depósito donde aparece el depósito de las semillas de nucleación de Au y altas concentraciones de Si y O, pero bajas concentraciones de C.

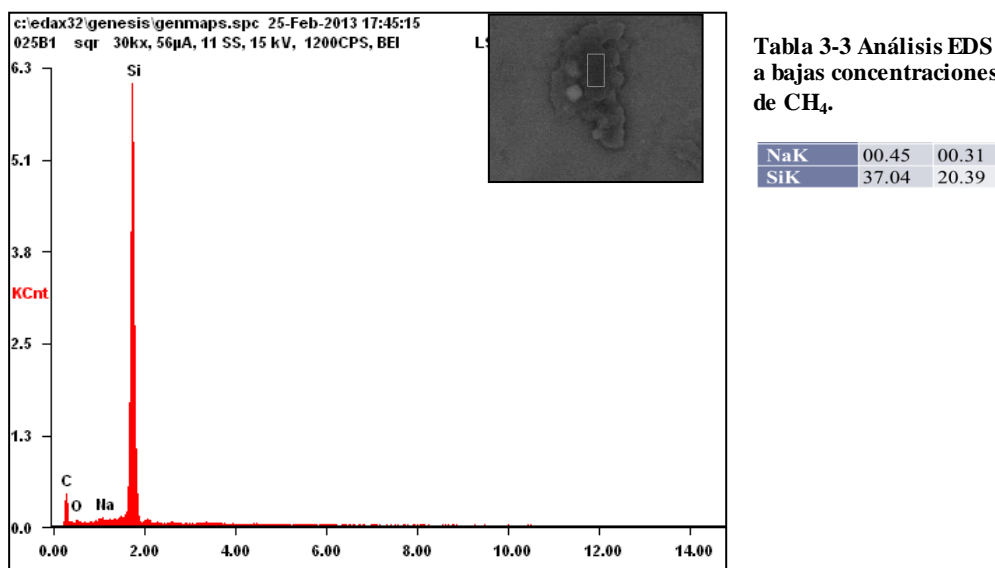


Figura 3-18 Espectro de dispersión de energía de los depósitos de NDs sintetizados por el método de HFCVD. Corresponde al un disparo en un área específica del depósito con altas prevalencias de C y Si.

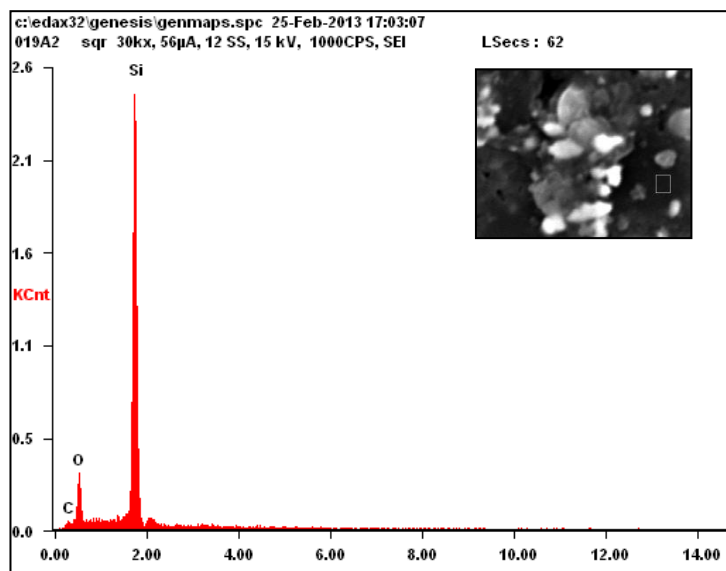


Tabla 3-4 Análisis EDS a altas concentraciones de CH₄.

O K	51.84	58.95
Si K	53.65	37.39

Figura 3-19 Espectro de dispersión de energía de los depósitos de NDs sintetizados por el método de HFCVD. Corresponde al un disparo en un área específica del depósito con altas prevalencias de Si y O.

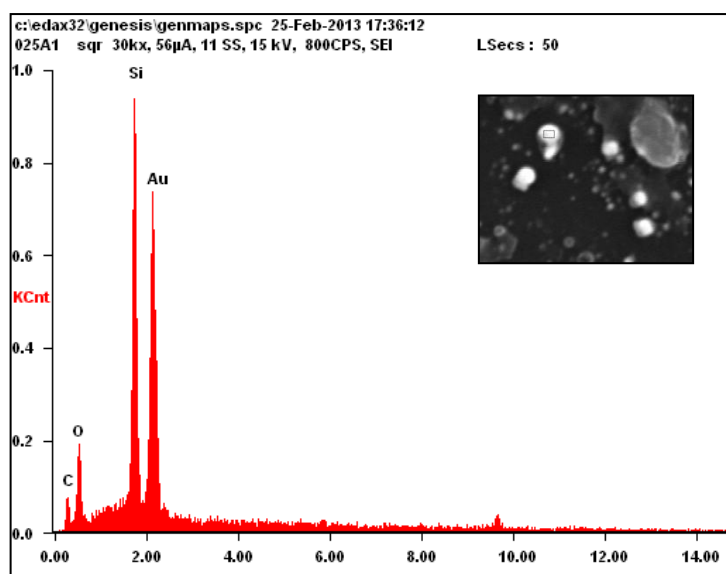


Tabla 3-5 Análisis EDS a bajas concentraciones de CH₄ sobre Au.

Element	Wt%	At%
C K	11.65	50.53
O K	05.38	17.51
Si K	06.01	11.15
Au M	76.32	20.19
Mn K	00.65	00.62

Figura 3-20 Espectro de dispersión de energía de los depósitos de NDs sintetizados por el método de HFCVD. Corresponde al un disparo en un área específica del depósito con altas prevalencias de C, O, Si y Au..

III.2.3 Espectroscopía Raman

En estos estudios encontramos señales en la banda G y banda D correspondientes a estructuras de carbono, comparando experimentalmente la influencia que ejerce la presión, el flujo de CH₄ y la incrustación de centros de nucleación en el sustrato durante la síntesis de diamante, siendo favorable el aumento de la presión y el crecimiento sobre una superficie con nanogotas de Au en la formación de diamante y bien disminución a la tendencia de formación de grafito. Como podemos observar el análisis de las muestras crecidas por HFCVD analizadas en un espectrofotómetro RAMAN XploRA™ marca HORIBA JOBIN YVON.

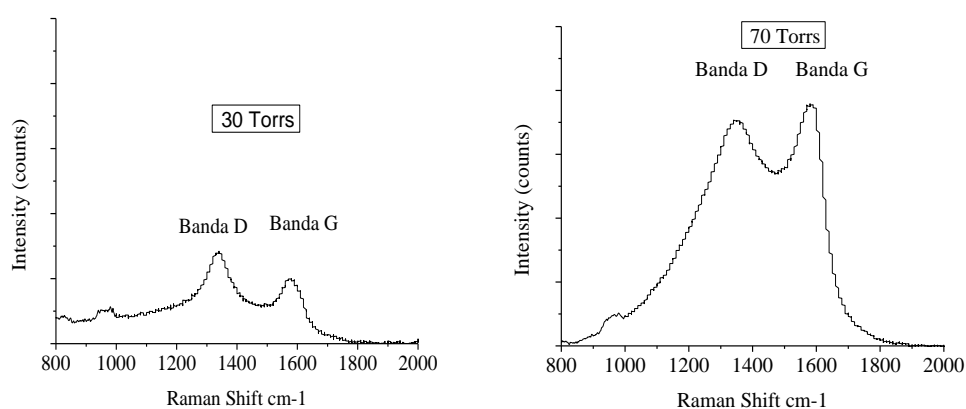


Figura 3-21 Espectros Raman excitados a 785 nm de las síntesis de diamante por HFCVD, para (a) a 30 Torr y 70 Torr sobre Si (111).

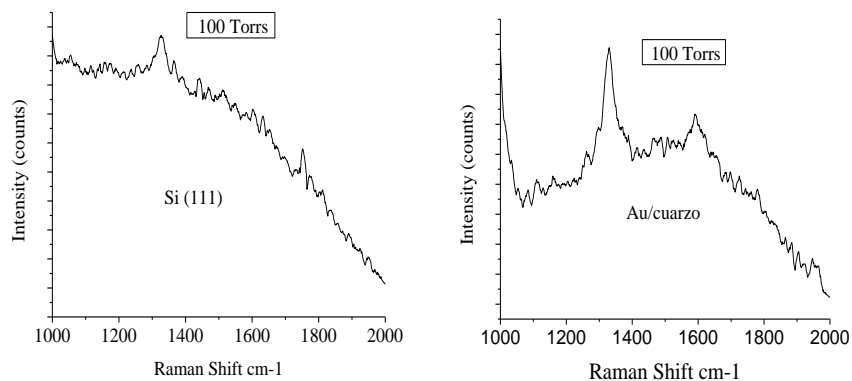


Figura 3-22 Espectros Raman excitados a 785 nm de las síntesis de diamante por HFCVD, para a) 100 Torr sobre Si (111) y 100 Torr sobre cuarzo con Au.

También se tuvieron que analizar algunas otras muestras con los mismos parámetros de depósito por medio de deconvolución, ya que existían porciones ricas en C-grafito empalmándose la banda D y la banda G. En el espectro a) obtuvimos 3 señales: los picos 1 (azul) y 2 (rosa) corresponden a la banda D y el pico 3 (rojo) a la banda G. Para el espectro b) obtuvimos nuevamente 3 señales: nuevamente los picos 1 (azul) y 2 (rosa) corresponden a la banda D y el pico 3 (rojo) a la banda G. Comparando ambos espectro podemos observar que a mayor presión existe una menor prevalencia C-Grafito viendo la disminución de la banda G. (Matsmoto S. et al. 1982; Yoshikawa M. et al. 1988; Chimowa, G. 2011)

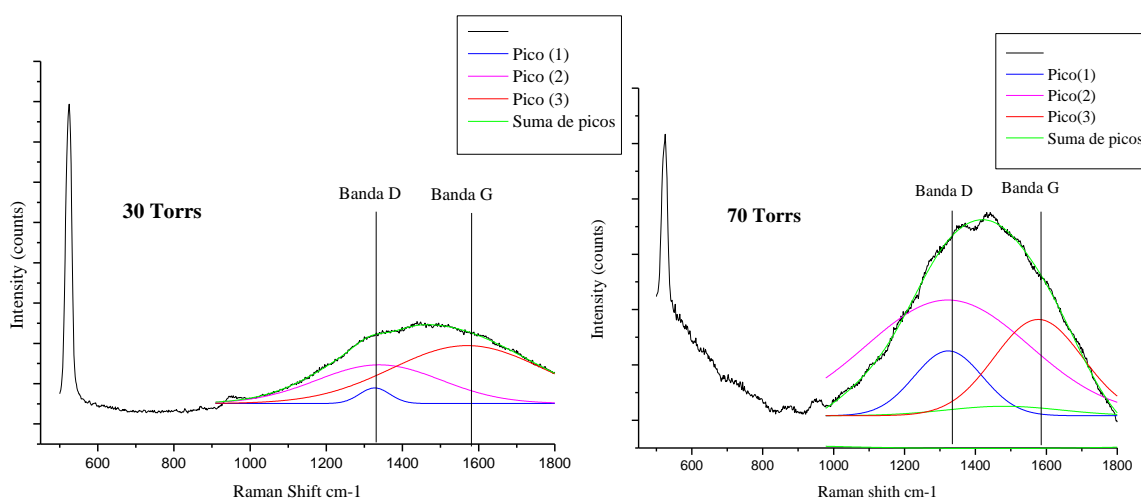


Figura 3-23 Espectros Raman excitados a 532 nm de las síntesis de diamante por HFCVD, para (a) a 30 Torr y 70 Torr sobre Si (111).

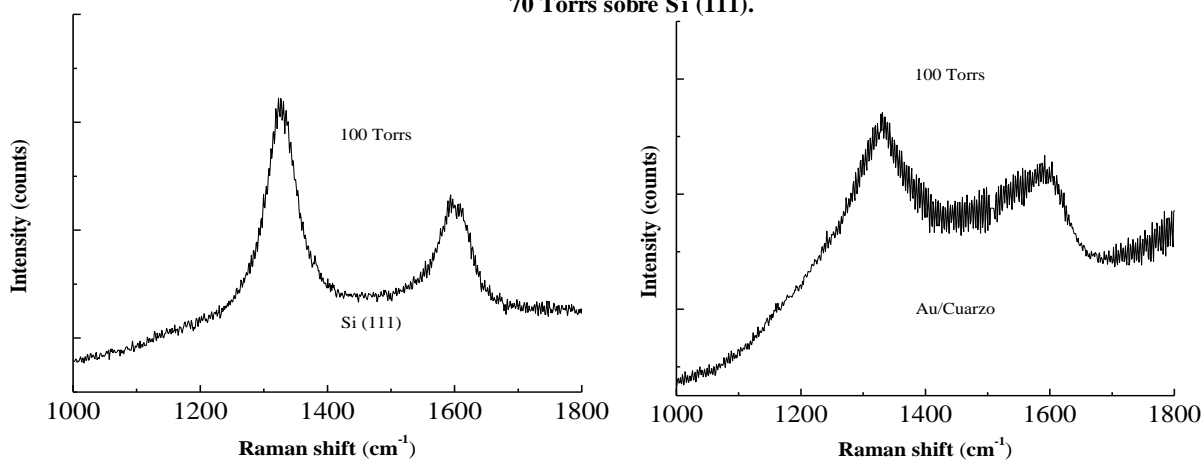


Figura 3-24 Espectros Raman excitados a 532 nm de las síntesis de diamante por HFCVD, para a) 100 Torr sobre Si (111) y 100 Torr sobre cuarzo con Au.

III.2.4 Difracción de rayos X (DRX)

Las muestras fueron realizados en un equipo de difracción de rayos X Rigaku D/Max-IIB con las siguientes especificaciones: tipo de escaneo: estándar, ejes: 2 teta/reflexión teta, inicio: 20, fin: 80, rapidez en el escaneo: 2 grados/min, muestreo interno: 0.02 grados, tipo de datos: Cuentas/segundo. Estos resultados mostraron que el material depositado por HFCVD corresponden a 2 tipos de estructuras del carbono como son: el grafito y el diamante. Como podemos observar en las distintas muestras en una tendencia favorable al ir aumentando la presión durante la síntesis de diamante en distintos depósitos, teniendo como plano preferencial el 111 del cristal en 33.9° en 2θ , pero también algunas señales muy marcadas de grafito con su plano preferenciales 201 dándose a notar como las señales de mayor intensidad en todas las muestras de los depósitos por HFCVD, haciendo un pequeño hincapié en la segunda muestra de 100 Torr fue un depósito sobre un sustrato de cuarzo con nanogotas de Au el cual también aparece en su plano preferencial 111 en 38.269° en 2θ (carta cristalográfica 00-001-1174) donde también pudimos observar que se encuentra más marcado y con mayor intensidad el pico del diamante en el plano 111, pero en este mismo caso no apareció el pico de grafito 201 en 45.807° en 2θ que se encuentra en las muestras que están depositadas sobre un sustrato de Si. En la figura 1 se muestra un difractograma de rayos X donde las reflexiones correspondientes a los planos de C-grafito y C-diamante han sido marcados de acuerdo a las cartas cristalográficas 0-074-2329 para C-grafito y 03-075-0537 para C-diamante respectivamente. En el caso del diamante tiene una estructura cristalina cúbica característica del mismo (véase figura 2).

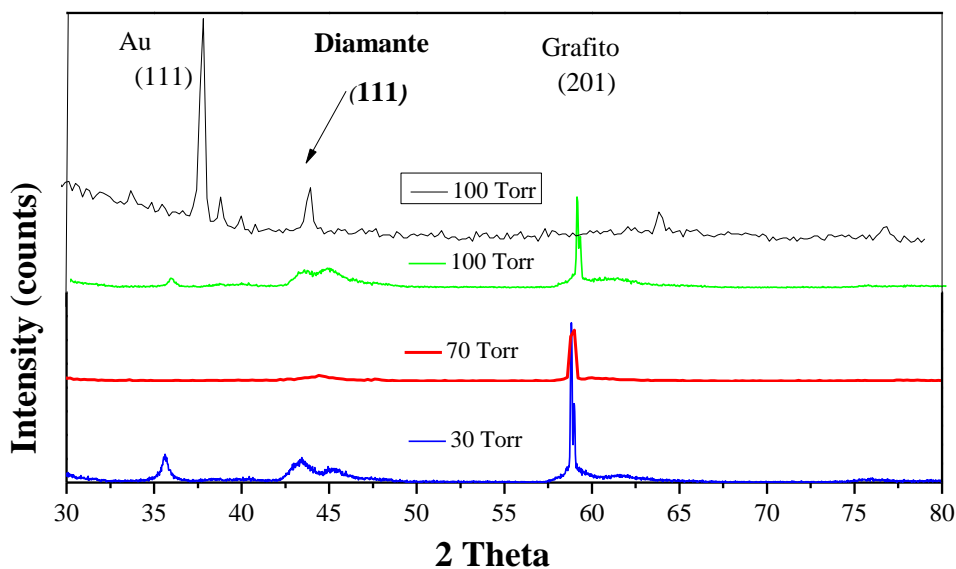


Figura 3-25 Difractograma de rayos X de la síntesis de diamante por CVD a diferentes presiones del depósito. (a) 30 Torr, (b) 70 Torr, (c) 100 Torr estos 3 sobre un sustrato de Si muestran la misma tendencia en la formación del diamante (111) (a) 43.4°, (b) 44.47°, (c) 43.35°, pero también se observa una gran influencia de grafito (201). En (d) 100 Torr sobre un sustrato de cuarzo con nano islas de oro se observa más marcado el pico de diamante (111) (44.4°), pero sin rastros de grafito.

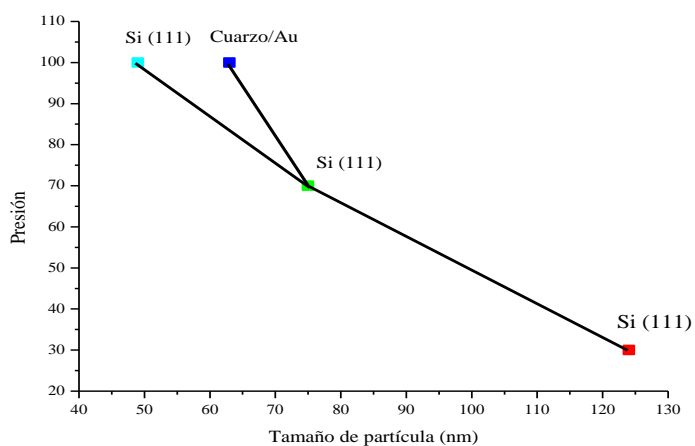


Figura 3-26 Cálculo del tamaño de partícula contra la presión según Scherrer.

Tabla 3-6 Análisis de la gráfica anterior según Scherrer en base al tipo de sustrato, presión de los tamaños de partículas obtenidos en la gráfica anterior

Sustrato	Presión (Torr)	Tamaño (nm) Plano (111)
Si (111)	30	124
Si (111)	70	75
Si (111)	100	49
Au/Cuarzo	100	63

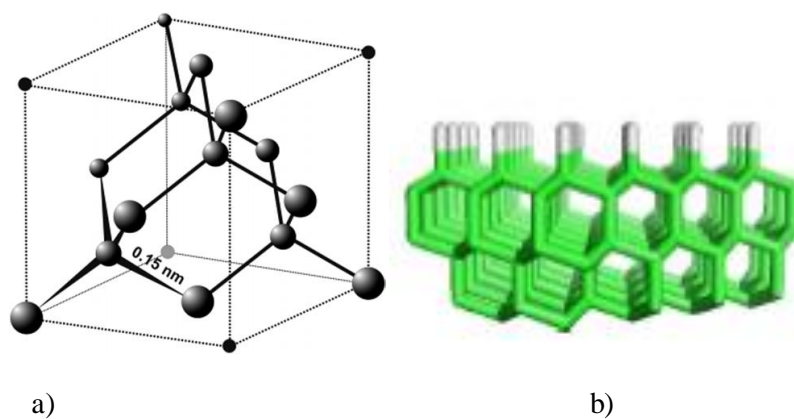


Figura 3-27 Representación esquemática de la estructura del diamante en (a) la estructura cúbica cristalina del diamante y (b) la morfología que adopta con el plano (111).

Capítulo IV: Conclusiones

En éste trabajo se han reportado dos procesos de síntesis de diamante poniendo a prueba el método de CVD en la que solo se obtuvo una formación de las fibras de SiO_2 provienen de un depósito de la evaporación de un tubo de cuarzo por estar demasiado cerca de la resistencia que se encargaría de disociar solamente a los gases y el Ga que se difundió en el sustrato contaminándolo sirviendo como centro de nucleación de las fibras de SiO_2 .

Por otro lado se logró obtener NDs por el método de HFCVD en un reactor tubular de cuarzo diseñado y construido en el laboratorio de materiales optoelectronicos de la Universidad de Sonora. En estos experimentos se encontró que la presión y el flujo de los precursores (CH_4 y H_2) está directamente relacionada con la cantidad y calidad de los NDs y el depósito previo de alguna “semilla metálica” sobre el sustrato, como es el oro, funciona como centros de nucleación y catalizador favoreciendo la formación de cristales de diamante y reduce la formación de grafito, tal y como lo muestra Fentes S. y Días G. 1995 que algunos metales conductores ayudan en procesos de deshidrogenación o hidrólisis. Por otra parte, en los depósitos sobre $\text{Si}_{(111)}$, los NDs se encuentran recubiertos de grafito se ha confirmado la aparición del pico característico del diamante en espectroscopía Raman.

|

Referencias

1. Achard J., Silva F., Tallaire A., Bonnin X., Lombardi G., Hassouni K. and Gicque A. High quality MPACVD diamond single crystal growth: high microwave power density regime. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40(2007) 6175–6188
2. Ashfold M. N. R., May P. W., Rego C. A. and Everitt N. M. (1994). *Thin Film Diamond by Chemical Vapour Deposition Methods*. Chemical, Society Reviews.
3. Ayres V. M., Farhan M., Spach D., Bobbitt J., Abdul Majeed J., Wright B. F., Wright B. L., Asmussen J., Kanatzidis M. G., Bieler T. R.. (2001). Transitions in morphology observed in nitrogen-methane-hydrogen depositions of polycrystalline diamond films. *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, No. 11,
4. Bachmann P.K., Leers D. and Wiechert D.U. (1991). Diamond chemical vapour deposition. *Coloque C2, suppl. Au Journal de physique II, Voll.*
5. Cullity, B. D. and S. R. Stock (1956). The Directions of Diffracted Beams. *Elements of X-Ray Diffraction*. A.-. Wesley: 78-104
6. Chimowa, G. (2011). *Synthesis and Characterization of Nano-crystalline Diamond Films*. Master of Science Physics. University of the Witwatersrand, Johannesburg
7. David A. Stoney, Paul L. Stoney. (2012). Use of scanning electron microscopy/energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS) methods for the analysis of small particles adhering to carpet fiber surfaces as a means to test association of trace evidence way that is independent of manufactured characteristics.
Technical report 2010-DN-BX-K244

8. Dearnaley G., Arps J. H. Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review. *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 2518 – 2524
9. Dunlap M. (1997). Introduction to the scanning electron microscope: theory, practice, & procedures. Facility for advanced instrumentation. U. C. Davis.
10. Egerton R.F. (2005) *Physical Principles of Electron Microscopy An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer. ISBN-10: 0-387-25800-0 Srinivasan C. and Saraswathi R. (2011). Are we approaching close to sp-hybridized carbon allotrope?. *Current Science*, VOL. 100, NO. 4
11. Fentes S. y Días G. (1995). *Catalizadores, ¿ La piedra filosofal del sigloXX?* ISBN 968-16-5233-9
12. Gracio, J.J., Fan, Q.H. and Madaleno, J.C. Diamond growth by chemical vapour deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 374017 (22pp).
13. Gopalakrishnan B. and Subramanyam S.V. Many Phases of Carbon. *Resonance*. December 2002
14. Han K. Y., Kim D.K., Eggeling C., and Hell S. W. (2010). Metaestable dark states enable ground state depletion microscopy of nitrogen vacancy centers in diamond with diffraction-unlimited resolution. *Nano Lett.* 10, 3199–3203
15. Himpsel F. J., Knapp J. A., VanVechten J. A., and Eastman D. E. (1979). Quantum photoyield of diamond (111)- A stable negative-affinity emitter. *Phys. Review B* 20 624.
16. Kamarajugadda M. (1998). Analytical and experimental studies on microwave assisted CVD diamond coatings on Si₃N₄ and cemented WC tools and growth of

polycrystalline diamond on several transition metals. Doctor of philosophy. Oklahoma State Universtiy.

17. Kraft A. Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2 (2007) 355 - 385
18. Larkin P.J. (2011) *INFRARED AND RAMAN SPECTROSCOPY. PRINCIPLES AND SPECTRAL INTERPRETATION*. Elsevier. ISBN: 978-0-12-386984-5
19. Matsumoto S., Yoichirosato, Tsutsumi M., Setaka N. (1982). Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. *Journal of Materials Science* 17-3106-3112.
20. May P.W. Diamond thin films: a 21st-century material. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* (2000) 358, 473–495
21. May P.W., Burrige P.R., Rego C.A., Tsang R.S., Ashfold M.N.R., Rosser K.N. Tanner R.E., Cherns D. Vicent R. (1996). Investigation of the addition of nitrogen-containing gases to a hot filament diamond chemical vapor deposition reactor. *Diamond and related materials* 5, 354-358.
22. Narayan J., Srivatsa A. R. and Ravi K. V. Mechanims of formation of <110> oriented fivefold microcrystallites in diamond films. *Appl. Phys. Lett.* 54 (17), 24 april 1989.
23. Pandeya M., D’Cunhaa R., Tyagib A.K. Defects in CVD diamond: Raman and XRD studies. *Journal of Alloys and Compounds* 333 (2002) 260–265
24. Purtov K. V., Petunin A. I., Burov A. E., Puzyr A. P., Bondar V. S. Nanodiamonds as carriers for address delivery of biologically active substances. (2010). *Nanoscale Res Lett*, 5:631–636

25. Rabeau J. R., Stacey A., Rabeau A., Prawe S., Jelezko F., Mirza I., and Wrachtrup J. (2007). Single nitrogen vacancy center in chemical vapor deposited diamond nanocrystals. *Nano Lett.* Vol. 7, No. 11.
26. Regel L. L. and Wilcox W. R. (2001). Diamond Film Deposition by Chemical Vapor Transport. *Acta Astronautica* Vol. 48, No. 2–3, pp. 129–144.
27. Robertson J., O'Reilly E. P. (1987). Electronic and atomic structure of amorphous carbón. *Physical Review B* Volume 35, Number 6. The American Physical Societ.
28. Shenderova O. A. Gruen D. M. (2006) *Ultrananocrystalline Diamond Synthesis, Properties, and Applications*. William Andrew Publishing Norwich. New York, U.S.A.
29. Trans. R., Lond. A. (2000) Diamond thin films: a 21st-century material 358, 473–495
30. Toker D. A., Seo D. –K, Wangbo M. –H, Sivazlian F. R., Stoner B. R, Bozeman S. P., Sowers A. T., Nemanich R. J., Glass J. T. (1995). Comparison of silicon, nickel and nickel silicide (Ni_3Si) as substrates for epitaxial diamond growth. *Surface Science* 334, 179-194.
31. Vadym N. Mochalin, Olga Shenderova, Dean Ho and Yury Gogotsi. (2012). *The Propieties and applications of nanodiamonds*. Vol 7.
www.nature.com/naturenanotechnology
32. Vasilievna-Kharrisova O., Ortíz Méndez U. (2002). La estructura del fullereno C60 y sus aplicaciones. *Ciencia UANL*. Vol. V, número 004. Universidad Autónoma de Nuevo León. Monterrey, México. pp 475-479.

33. Voutou B., Stefanaki E.-C. (2008). Electron Microscopy: The Basics. Physics of Advanced Materials Winter School.
34. Yoshikawa M., Katagiri G., Ishida H., Ishitani A. and Akamatsu T. Resonant Raman scattering of diamondlike amorphous carbon films. Appl. Phys. Lett. 52 (19), 9 May 1988.

Apéndices

Cartas cristalográficas de C-diamante, C-grafito,

EVA - [JCP2.2CA:01-074-2329]

File Pattern View Options Window Help

PDF Number: 01 - 074 - 2329 View Quality: Calculated ICSD Number: 028418

C Cu: 1.5406

d (Å)	l	h	k	i	Comments
2.12874	6	1	0	1	
2.12370	3	0	1	2	
2.08941	1	0	1	5	
2.05219	10	1	0	7	
2.02391	9	0	1	8	
1.97327	2	0	0		
1.97327	2	1	0	10	Line with multiple indexes.
1.95142	1	0	1	11	
1.89195	1	1	0	13	
1.85079	2	0	1	14	
1.79673	2	1	0		
1.78333	4	0	0		
1.76420	1	0	1		
1.69894	1	1	0		
1.66649	1	0	1		
1.62121	4	0	0		
1.60246	2	1	0		
1.57106	2	0	1		
1.50981	1	1	0		
1.48005	1	0	1		
1.42243	1	1	0		
1.39461	1	0	1		
1.37179	1	0	0		
1.34101	1	1	0		
1.31523	1	0	1		
1.27381	1	0	0		
1.26572	1	1	0		
1.24196	1	0	1		
1.23000	4	1	1	0	
1.22708	3	1	1	3	
1.21846	1	1	1	6	
1.20449	1	1	1	9	
1.19641	1	1	0		
1.18989	1	0	0		
1.18570	1	1	1	12	
1.17458	1	0	1		
1.16280	5	1	1	15	
1.13653	2	1	1		
1.11458	1	0	0		
1.11274	1	0	1		
1.10766	1	1	1		

49 line(s).

Cell Parameters Rhombohedral
 S.G.: R-3m (166)
 a: 2.46 alpha:
 b: beta:
 c: 53.5 gamma:
 a/b: Z: 24
 c/b:

Crystal Data
 Molecular weight: 12.01
 Volume (CD): 280.38
 Dx: 1.707
 Dm:
 I/accor: 10.04

EVA [JCP2.2CA:03-065-0537]

File Pattern View Options Window Help

PDF Number: 03-065-0537 View Quality: Calculated NIST Number: N 53950 35025

C

00-15408

2 θ	I	h	k	l	Comments
43.931	999	1	1	1	Strongest line.
75.298	280	2	2	0	
91.492	137	3	1	1	
96.852	1	2	2	2	
119.498	41	4	0	0	
140.554	73	3	3	1	

Carbon
Diamond_syn

General Comments Authors Additional Subfiles

Cell Parameters

Lat.: Face-centered cubic
S.G.: Fd-3m (227)
a: 3.56681
b:
c:
a/b:
c/b:

Crystal Data

Molecular weight: 12.01
Volume [CD]: 45.38
Dx: 3.516
Dm:
Z: 8
I/Corr: 1.10

6 line(s)

