

EVALUACIÓN DE CALIDAD POR ESPECTROSCOPIA RAMAN Y MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA DE PELÍCULAS DE DIAMANTE CRECIDAS POR HOT FILAMENT-CVD

Por

Wayner Rivera¹, Alfonso Devia² & José Pérez³

Resumen

Rivera W. , A. Devia & J. Pérez: Evaluación de calidad por espectroscopía Raman y microscopía de fuerza atómica de películas de diamante crecidas por hot filament-CVD. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **33** (129): 529-538, 2009. ISSN 0370-3908.

En este trabajo se reporta el crecimiento de películas de diamante depositadas sobre silicio cristalino (111) por la técnica de HFCVD. La espectroscopía Raman permite evaluar la progresiva degradación de la calidad de las películas por el efecto combinado del aumento de la concentración de metano y la disminución de la temperatura del sustrato. Las películas de mejor calidad presentan un pico Raman agudo y estrecho con un FWHM de 8.07 cm^{-1} , coincidente en su posición en 1332 cm^{-1} con el pico del diamante natural. La caracterización por AFM permite establecer criterios finos de calidad de las películas en función del tamaño de los granos y de la rugosidad de la superficie. El análisis por AFM de películas crecidas en iguales condiciones termodinámicas revela diferencias significativas de morfología. Las películas de diamante depositadas por HFCVD parecen reproducibles si se aplican los criterios de calidad de la espectroscopía Raman pero presentan diferencias significativas en la escala de resolución del AFM.

Palabras clave: diamante, deposición en fase de vapor (CVD), espectroscopía Raman, morfología de superficies, granos cristalinos, microscopía de fuerza atómica (AFM).

Abstract

This paper reports the growth of diamond film deposited on crystalline silicon (111) through the HFCVD technique. Raman spectroscopy allows evaluating progressive degradation of the

¹ Departamento de Física, Universidad del Cauca, Popayán - Colombia. Dirección: Calle 5 # 4-70. Popayán. Correo electrónico: wrivera@unicauca.edu.co

² Laboratorio de Física del Plasma, Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales, Manizales - Colombia

³ Department of Physics, University of North Texas, Denton- Texas, USA

quality of the films due to the combined effect of methane concentration and the decrease in substrate temperature. The best quality films show an acute and narrow Raman peak with a FWHM of 8.07 cm^{-1} , coincident in its 1332 cm^{-1} position to the peak of natural diamond. Characterization through AFM allows establishing fine quality criteria of the film according to the grain size and the roughness of the surface. AFM analysis of films grown in equal thermodynamic conditions reveals significant morphological differences. Diamond films deposited by HFCVD seem reproducible if Raman spectroscopy criteria are applied but present significant differences in the AFM resolution scale.

Key words: diamond, chemical vapor deposition (CVD), Raman spectroscopy, surface morphology, crystalline grains, Atomic Force Microscopy (AFM).

Introducción

La primera síntesis de diamante en el laboratorio, por el método de alta presión y alta temperatura, acrecentó el interés científico y tecnológico por este material (**Bundy F.P. et al.**, 1955). Varios años después se conoció el primer reporte de producción de películas heteroepitaxiales con contenido de enlaces de carbono tipo diamante por el método de Chemical Vapor Deposition (CVD) (**Deryagin B.V. et al.**, 1976). Las extraordinarias propiedades del diamante y las amplias perspectivas de su utilidad en diferentes campos de la industria han motivado en los últimos años innumerables trabajos de investigación dedicados a la síntesis y crecimiento de películas de diamante de alta calidad a bajo costo. Estos esfuerzos han permitido avanzar en el conocimiento de diferentes métodos y técnicas, entre los que se destacan los procesos a baja presión como el Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD) y el Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (MWPECVD), al igual que el método de ablación láser (**May P.W.** 2000, **Proffitt S.S. et al.**, 1999, **Yoshitake T. et al.**, 2003).

El diamante de alta calidad sintetizado en el laboratorio tiene las mismas características del diamante natural. La excepcional dureza y la alta resistencia al desgaste mecánico de este material, en combinación con su baja reactividad química, hacen recomendable su uso como capa protectora de herramientas para disminuir la abrasión o el desgaste y evitar la corrosión; el diamante también es un excelente material semiconductor con alta conductividad térmica apto para la fabricación de dispositivos electrónicos activos y pasivos (**May P.W.**, 2000). Sin embargo, a diferencia del diamante natural o de los cristales de diamante sintetizados por el método de alta presión y alta temperatura, las películas heteroepitaxiales de diamante depositadas a baja presión son policristalinas con relativamente alta concentración de impurezas y defectos cristalinos que degradan la calidad de las propiedades ópticas y electrónicas del material.

La caracterización de la estructura cristalina, de la composición química y de la morfología de la superficie de las películas de diamante a nivel microscópico, o mejor aún nanoscópico, es muy importante para entender los mecanismos de crecimiento y la calidad de las películas en función de sus potenciales aplicaciones. Numerosas investigaciones se han adelantado con el objetivo de producir películas de diamante con alto nivel de calidad y reproducibilidad; en especial se han dedicado esfuerzos a la producción de películas de alta pureza con morfología y tamaño de grano altamente reproducibles y con características acordes al tipo de aplicación (**Hassan I.U. et al.**, 1999, **Ye H. et al.**, 2000, **Sun F.H. et al.**, 2006).

La espectroscopía Raman es una poderosa herramienta para caracterizar materiales basada en las interacciones fotón-fonón de las vibraciones de la red (**Pollak F.H., Tsu R.**, 1983). Puesto que estas interacciones son muy sensitivas al microambiente local, los espectros Raman dan información sobre la estructura y calidad del material en la escala de unas pocas constantes de la red cristalina. En particular se puede obtener información sobre la estructura y la composición del material cuando coexisten diferentes formaciones cristalinas y se puede medir también el grado de desorden composicional. Los picos agudos en el espectro Raman se deben a la presencia de material de alta calidad cristalina en los cuales la actividad Raman se presenta como un efecto de primer orden por la interacción de un fonón óptico en condiciones de conservación del momento del fonón para un vector de onda nulo. La asimetría de estos picos y su ensanchamiento se debe a efectos de segundo orden donde la dispersión Raman tiene efecto con la participación de dos fonones. De esta forma la medida del ensanchamiento del pico permite determinar la competencia entre diferentes composiciones en el material o estimar el nivel de material amorfo presente en la muestra.

Para evaluar las propiedades de textura de la superficie y de la geometría de los granos que constituyen la película se deben utilizar herramientas de alta resolución espacial.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) suele ser la herramienta más común para caracterizar la morfología y la geometría de la superficie de las películas de diamante sintético. Sin embargo, el SEM tiene limitaciones de resolución y no permite evaluar apropiadamente los valores de rugosidad y tamaño de los granos, y menos aún la altura o el volumen de los mismos. Para evaluar las mencionadas características se debe recurrir a un microscopio de sonda de barrido (SPM) que explora las propiedades geométricas en tres dimensiones en la escala de los nanómetros. En el caso de las películas de diamante cuyo comportamiento eléctrico es el de un aislante resulta apropiado un sistema SPM como el microscopio de fuerza atómica (AFM) que puede explorar superficies no conductoras. En estudios previos el AFM ha sido utilizado para estudiar la morfología de las películas de diamante con alta resolución para determinar en escala de alta resolución la textura y las orientaciones cristalinas de los granos (Fan Y. *et al.* 2000); en este artículo se presenta un estudio detallado con resolución en la escala de los nanómetros de las dimensiones de los granos y la rugosidad de este tipo de películas.

En este trabajo se reporta el crecimiento de películas de diamante depositadas sobre silicio cristalino (111) por la técnica de HFCVD usando una mezcla de gases con concentraciones variables de metano (CH_4) en hidrógeno (H_2). Por medio de espectroscopia Raman se estableció que las películas de mayor calidad y pureza se formaron con una temperatura de sustrato (T_s) de 850°C y con una concentración de metano (C_{CH_4}) del 0.5% en H_2 . Estas películas presentan un pico Raman agudo y estrecho coincidente en su posición en 1332 cm^{-1} con el pico del diamante natural. Las películas decrecen en calidad en la medida que se aumenta la concentración de metano y se disminuye la temperatura del sustrato hasta obtener películas de muy baja calidad constituidas principalmente por grafito desordenado o policristalino, caracterizado por la presencia de un pico ensanchado en 1580 cm^{-1} , cuando se trabaja con una T_s de 750°C y una C_{CH_4} de 1.5%. El valor mínimo registrado en este trabajo del full width at half maximum (FWHM) del pico Raman en 1332 cm^{-1} de 8.07 cm^{-1} correspondiente a la película de mejor calidad es superior al valor de referencia de 4.58 cm^{-1} del diamante natural. Las medidas por AFM de las propiedades topográficas y morfológicas de las películas muestran que existen diferencias apreciables de textura, tamaño de grano y rugosidad aún entre películas crecidas por HFCVD en condiciones termodinámicas idénticas.

Métodos experimentales

Las películas de diamante se depositaron sobre sustratos de silicio cristalino de orientación (111) por me-

dio de un sistema de filamento caliente en una cámara de CVD, similar al descrito por May P.W. 2000. Previo al recubrimiento de los sustratos (de 1 cm^2 de área) estos se rayaron con polvo de diamante de $1\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro, con el propósito de aumentar la densidad de sitios de nucleación (Venables J.D. *et al.*, 1990), y se sometieron a una limpieza con alcohol etílico en ultrasonido. Antes de iniciar el proceso de deposición de cada película la cámara de vacío se evacuó hasta alcanzar una presión de 200 mtorr y enseguida se purgó con nitrógeno por 2 minutos. A continuación se inyectó una mezcla de hidrógeno y metano y la presión se estabilizó en 30 mtorr. El flujo de hidrógeno se mantuvo constante en 200 sccm mientras que el flujo de metano se reguló en 1, 2 y 3 sccm para depositar películas con tres diferentes concentraciones. El sustrato de silicio se colocó cerca de un alambre de tungsteno, a alta temperatura, el cual origina el plasma que da lugar a la formación de las películas a base de carbono, y después de 12 horas de reacción de la mezcla de gases sobre el sustrato se obtienen recubrimientos de $2\text{ }\mu\text{m}$ de espesor. El sustrato se calentó a una temperatura entre 750°C y 850°C por medio de una fuente eléctrica AC, marca Power Stat Type 116 – PH 1, con una salida de voltaje de 0-140 V y una corriente máxima de 7.5 A. Este sustrato se colocó a 5 mm del filamento de tungsteno de 0.005 pulgadas de diámetro cuya temperatura se eleva a 2200°C por medio de una fuente eléctrica AC, marca Variac con una salida de voltaje de 0-100 V y una corriente máxima de 30 A. La temperatura del sustrato de silicio y la del alambre de tungsteno se determinó por medio de un pirómetro óptico de Micro-Therm.

Las películas se retiraron de la cámara para ser estudiadas con un sistema Raman y un microscopio de fuerza atómica AFM. El sistema de espectroscopia Raman consiste de un laser de Argón (Coherent Inova 90) con un doble monocromador (Spex 1404) y un tubo fotomultiplicador de GaAs (Hamamatsu). Los espectros Raman se obtuvieron utilizando la línea de 5145 \AA . La morfología de los recubrimientos depositados y las características de los granos cristalinos que conforman las películas se analizaron por medio de un AFM Q-Scope 250 de QUESANT Instrument Corporation. El AFM utiliza una cabeza de $7\text{ }\mu\text{m}$ dotado con una aguja comercial microfabricada de Si_3N_4 , soportado por una mesa neumática de Newport Research Corporation que actúa como sistema de aislamiento mecánico. Todas las imágenes topográficas se obtuvieron con el AFM operando en aire en el modo de no contacto con un rango dinámico en el eje Z, con las siguientes condiciones específicas de funcionamiento: Broad band, Scan rate de 0.5-1.0 Hz, Scan resolution de 400-600, Integral gain de 150, Proportional gain de 150 y una Derivative gain de 0.

Los datos obtenidos con el AFM son procesados y analizados por medio del programa Scanning Probe Image Processor (SPIP) versión 4.3 de Image Metrology; para el análisis de los granos se utilizó el algoritmo de Watershed.

Resultados y discusión

La Figura 1 presenta los espectros Raman de 9 muestras crecidas a tres diferentes temperaturas del sustrato (T_s) con tres diferentes concentraciones de metano (C_{CH_4}) en H_2 . Las muestras designadas como A, B y C se crecieron con una concentración C_{CH_4} de 0.5% en H_2 a temperaturas de 850°C, 800°C y 750°C, respectivamente. Las muestras D, E y F se crecieron con una concentración C_{CH_4} de 1.0% en H_2 a temperaturas de 850°C, 800°C y 750°C, respectivamente. Las muestras G, H e I se prepararon con una concentración C_{CH_4} de 1.5% en H_2 a temperaturas de 850°C, 800°C y 750°C. La calidad cristalina y la pureza de la fase de diamante en las diferentes muestras se determinan

por la presencia del pico Raman en 1332 cm^{-1} y por el valor del FWHM de este pico en cada espectro. La Figura 2a) presenta la comparación entre los espectros Raman de una muestra de diamante natural y las muestras A, B y D, que son las que registran la mayor intensidad del pico en 1332 cm^{-1} . Los valores de FWHM medidos en la Figura 2a), son de 4.58 cm^{-1} para el diamante natural, y de 8.07 cm^{-1} , 9.24 cm^{-1} y 9.61 cm^{-1} para las muestras A, B y D, respectivamente. Los espectros Raman reportados en las figuras 1 y 2 presentan dos picos comunes, intensos y estrechos, el primero corresponde a la actividad óptica en 522 cm^{-1} del fonón de la red del silicio cristalino y el segundo en 1332 cm^{-1} es característico del fonón de primer orden triplemente degenerado del diamante cristalino. Los cambios en el valor de FWHM de los picos del silicio y del diamante se presentan en la Tabla 1. El valor de FWHM del diamante natural de 4.58 cm^{-1} , relativamente alto en comparación con el valor de 2 cm^{-1} reportado en trabajos previos con Micro-Raman (Donato M.G. *et al.* 2001), indica que el sistema

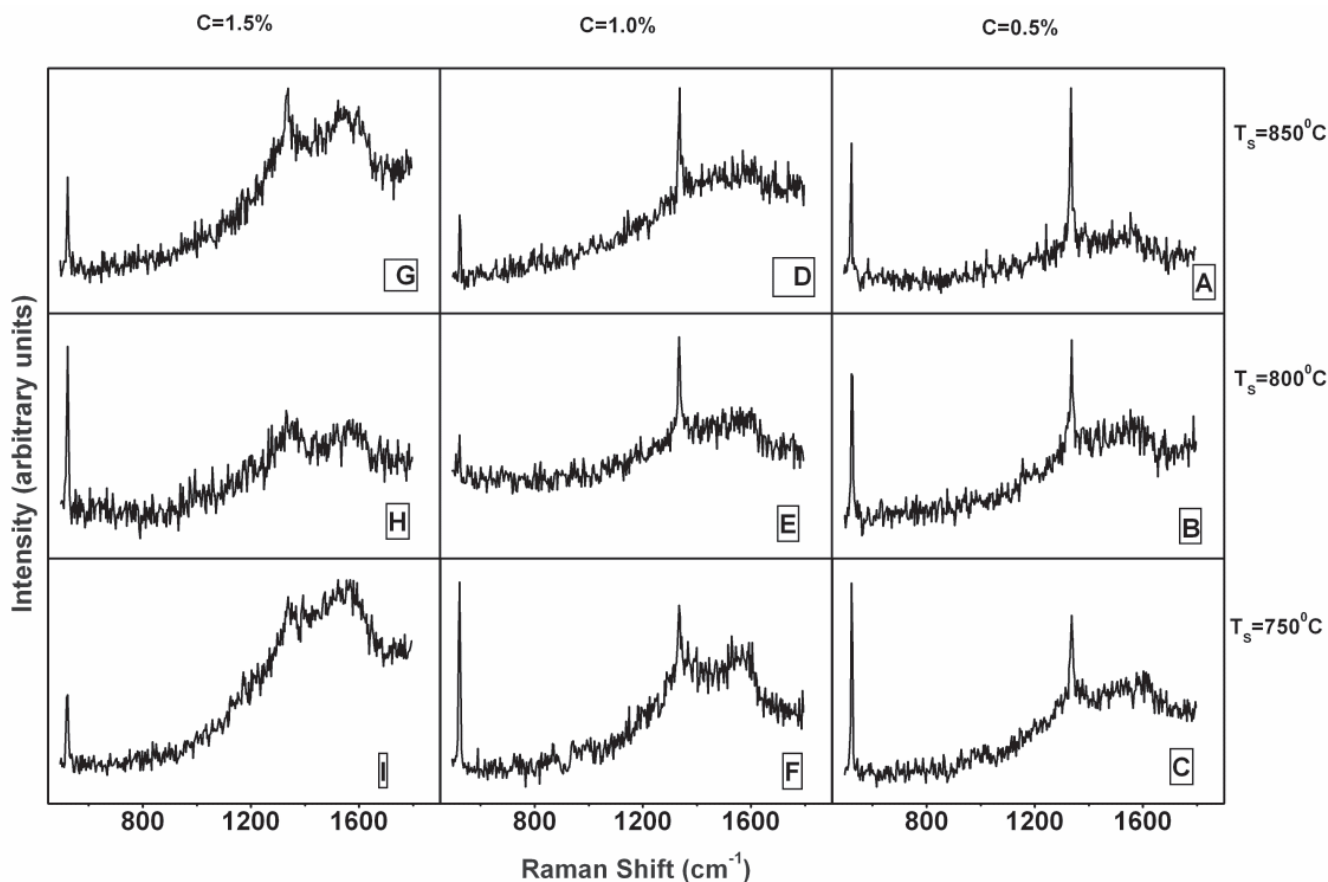


Figura 1. Espectros Raman de las películas de diamante depositadas por HFCVD, sobre sustratos sometidos a temperaturas de 750°C, 800°C y 850°C, utilizando una mezcla de metano en hidrógeno a concentraciones de 0.5%, 1% y 1.5%.

Tabla 1. Condiciones de crecimiento y parámetros Raman para las muestras de la Figura 2

Muestra	T _s (°C)	CH ₄ (%)	Pico del Silicio FWHM (cm ⁻¹)	Pico del diamante FWHM (cm ⁻¹)
Diamante Natural	—	—	—	4.58
A	850	0.5	5.40	8.07
A₁	850	0.5	6.75	9.88
B	800	0.5	7.22	9.24
D	850	1.0	7.11	9.61

Raman utilizado en esta investigación es de menor resolución. De todas formas e independiente de la resolución del sistema, el ensanchamiento de los picos en el espectro Raman y en consecuencia el aumento en el valor de FWHM es un indicador de la disminución en la calidad cristalina y la pureza del material. El incremento de la temperatura de 750°C a 850°C en combinación con la disminución de la concentración de CH₄ de 1.5% a 0.5% ocasiona una mejor definición y estrechamiento del pico Raman en 1332 cm⁻¹, lo que permite afirmar que la película A, crecida con una C_{CH4} de 0.5% en H₂ a una Ts de 850°C, es la de mejor calidad cristalina y la que presenta mayor abundancia de la fase *sp*³. En la medida que el espectro Raman revela la existencia de una banda ensanchada en 1580 cm⁻¹ se evidencia la existencia de fases desordenadas de carbono o fases policristalinas de grafito *sp*² que compiten con la fase *sp*³ del diamante en la formación de las películas (Yan X. *et al.* 2004). En el caso de la película I, depositada a 750°C y una concentración de CH₄ de 1.5%, el espectro

Raman presenta como característica sobresaliente un pico muy ensanchado con un máximo de intensidad en 1580 cm⁻¹ mientras que la actividad en 1332 cm⁻¹ se reduce al mínimo. La actividad óptica en 1580 cm⁻¹, correspondiente a la actividad del fonón de grafito policristalino (Wang S.B. *et al.*, 2000), también es grande en los espectros de las películas F, G y H; por el contrario el registro de esta banda es mínimo para la muestra A confirmando que esta película es la de mejor calidad y que ella está conformada de manera predominante por la fase *sp*³ del diamante.

La Figura 2b) registra la actividad Raman de dos películas, designadas como las muestras A y A₁ para efectos de identificación, crecidas ambas en las condiciones óptimas para producir el diamante con mayor concentración de la fase *sp*³, a temperatura de sustrato Ts=850°C y concentración de metano C_{CH4}=0.5%. Aparentemente los espectros de las muestras A y A₁ presentan características idénticas en la posición y forma de los picos Raman regis-

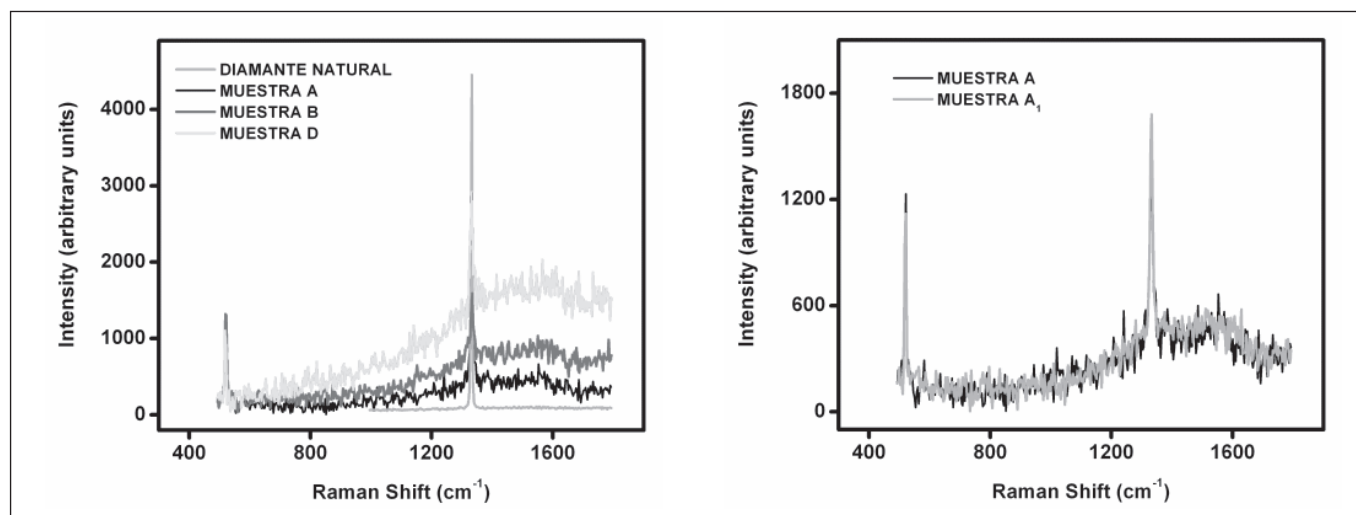


Figura 2. a) Comparación del espectro Raman del diamante natural con los espectros de las muestras A, B y D; la muestra A se depositó a Ts=850°C y C_{CH4}=0.5%, la muestra B se creció a Ts=800°C y C_{CH4}=0.5%, y la muestra D se preparó a Ts=850°C y C_{CH4}=1.0%. b) Comparación entre los espectros Raman de dos muestras crecidas en condiciones idénticas de temperatura de sustrato y concentración de metano (Ts=850°C y C_{CH4}=0.5%). En la Tabla 1 se resumen las principales características de los espectros Raman de estas películas de diamante.

trados en 522 y 1332 cm^{-1} , correspondientes a la actividad del silicio y del diamante, respectivamente. El registro cualitativo de dos espectros con características idénticas resulta normal para dos películas crecidas en la misma cámara por el mismo proceso de HFCVD y en las mismas condiciones termodinámicas. Sin embargo, como se puede ver en la Tabla 1, las medidas de FWHM de los picos Raman de estas películas, presentan diferencias. Estas diferencias se pueden explicar por limitaciones de resolución del sistema Raman utilizado o bien por factores físicos relacionados con la constitución de las películas, especialmente, el tamaño de los granos y la influencia de las fronteras de grano, que son factores determinantes de la dispersión Raman por efectos de las tensiones de la red (Pickard C.D.O. *et al.*, 1998). Sin embargo, las medidas de FWHM de los picos Raman no son el único criterio para evaluar la calidad porque inclusive películas con apreciable contenido de enlaces de grafito sp^2 , como las muestras B y D exhiben valores de FWHD de 9.24 cm^{-1} y 9.61 cm^{-1} , respectivamente, que son inferiores al valor FWHD de 9.88 cm^{-1} que presenta la película A_1 . Para dilucidar las aparentes contradicciones de los criterios de calidad y el motivo de la diferencia entre los dos valores de FWHM de los picos Raman de las películas A y A_1 se procede a evaluar las películas con el AFM lo que permitirá determinar con rigor el tamaño y las características de los granos.

Las imágenes por AFM de las películas examinadas, las muestras A y A_1 depositadas en las condiciones óptimas de $T_s=850^\circ\text{C}$ y concentración de metano $C_{\text{CH}_4}=0.5\%$, presentan cualitativamente similares características morfológicas (Figuras 3 y 4). Las superficies no son llanas sino que presentan una textura de colinas con formas de pirámides. Esto indica que el proceso de crecimiento produce cristalitas compactos con formas de pirámides que son producto de la

competencia entre las direcciones de crecimiento [111] y [100] (Hirabayashi K., Kurihara N.I. 1990). En la Figura 3b) y la Figura 4b) se observan detalles en tres dimensiones de las películas A y A_1 , respectivamente. En la Figura 3b) se puede apreciar el crecimiento por capas superpuestas en diferentes lados de la pirámide que constituye el grano de mayor área reportado en este estudio y señalado con la letra A en la Figura 3d). La imagen de AFM revela que cada grano de la película se desarrolla de manera independiente como una superposición de capas epitaxiales donde el límite de crecimiento de los granos es la unión o frontera entre los vecinos inmediatos. La Figura 3d) presenta una imagen AFM de 7.03 μm X 7.03 μm de una película de diamante con 41 divisiones, correspondientes a 41 granos cristalinos, obtenidas al aplicar el algoritmo de Watershed del programa SPIP. En dicha imagen se resaltan 3 granos designados como A, B y C, cuyos valores de área, volumen y perímetro están reportados en la Tabla 2. El grano de mayor tamaño presenta un valor de área de 9.7 μm^2 con un perímetro de 15.955 μm . Los otros dos granos examinados presentan valores inferiores pero del mismo orden de magnitud. La Figura 4d) es la imagen AFM de la distribución de las 44 divisiones que componen un área de 6.09 μm X 6.09 μm de la película A_1 . En este segundo caso se tienen racimos de granos y resulta difícil seleccionar granos simples. En detalle se midieron los grupos de granos señalados en la Figura 4d) con las letras A, B y C cuyas dimensiones se registran en la Tabla 2. Los grupos de granos A y B como conjunto presentan valores similares a los granos simples registrados en la película descrita previamente. Sin embargo el valor del área del grano simple de la película A_1 , designado como C, y que puede considerarse como de tamaño típico, presenta un área de 0.89 μm^2 y un perímetro de 4.958 μm , valores que son significativamente inferiores a las dimensiones que presentan los granos de la película A.

Tabla 2. Valores representativos del tamaño de grano y morfología de las películas de diamante presentadas en las Figuras 3 y 4

	Grano	Área (x 10 ⁶ nm ²)	Volumen (x 10 ⁹ nm ³)	Perímetro (nm)	Altura media (nm)
MUESTRA A RA: 90.1 nm RMS: 113 nm R _{p-v} : 834 nm	A	9.7	6.2	15955	635.2
	B	3.4	2.0	12310	597.8
	C	2.8	1.7	9043	618.9
MUESTRA A_1 RA: 65.6 nm RMS: 84.7 nm R _{p-v} : 564 nm	A	2.8	5.9	8364	2117
	B	1.6	3.3	6210	2125
	C	0.89	1.9	4958	2078

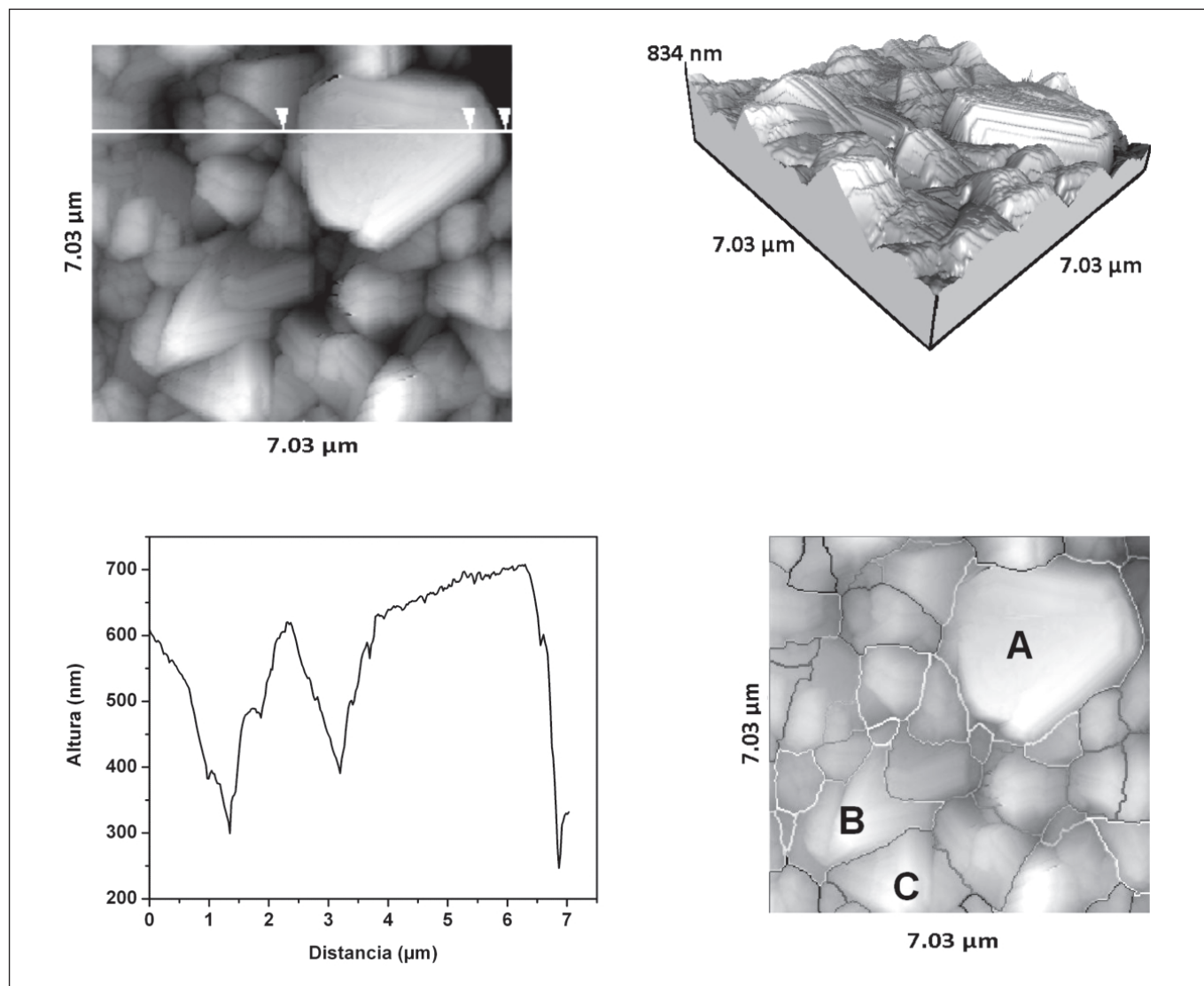


Figura 3. Imágenes AFM de la película de diamante tipo-A crecida a $T_s=850^\circ\text{C}$ y $C_{\text{CH}_4}=0.5\%$. a) Imagen en dos dimensiones. b) Imagen en tres dimensiones. c) Perfil topográfico a lo largo de la línea trazada en a). d) División de la película en granos; se distinguen los granos A, B y C que presentan áreas de $9.7 \mu\text{m}^2$, $3.4 \mu\text{m}^2$ y $2.8 \mu\text{m}^2$, respectivamente.

La Figura 3c) es el perfil topográfico a lo largo de la línea trazada sobre la Figura 3a) para la película de diamante denominada como A. El perfil indica que el grano de mayor tamaño registra una longitud de $3.67 \mu\text{m}$ y un máximo de cambio de altura de 466.7 nm . La Figura 4c) es el perfil topográfico de la línea registrada en la imagen 4a) de la película de diamante denominada A_1 . Los valores de longitud y cambio de altura de los granos de esta película son apreciablemente inferiores a los de la película tipo A. Para determinar con precisión las diferencias topográficas entre las superficies de las películas A y A_1 se evaluaron

los valores de: rugosidad promedio (RA), raíz cuadrática media de la rugosidad (RMS) y la diferencia de altura pico-valor (R_{p-v}) y se registraron los valores consignados en la Tabla 2. Las diferencias de los valores de RA, RMS y R_{p-v} confirman que las superficies de las dos películas tienen diferente grado de rugosidad y que la película A tiene mayor rugosidad que la película A_1 . En particular el valor del parámetro RMS para la superficie de la Figura 3a) de la película A es de 113 nm , mientras que el valor de este parámetro es de 84.7 nm para el área de la Figura 4a) de la película A_1 ; similares diferencias presentan los otros

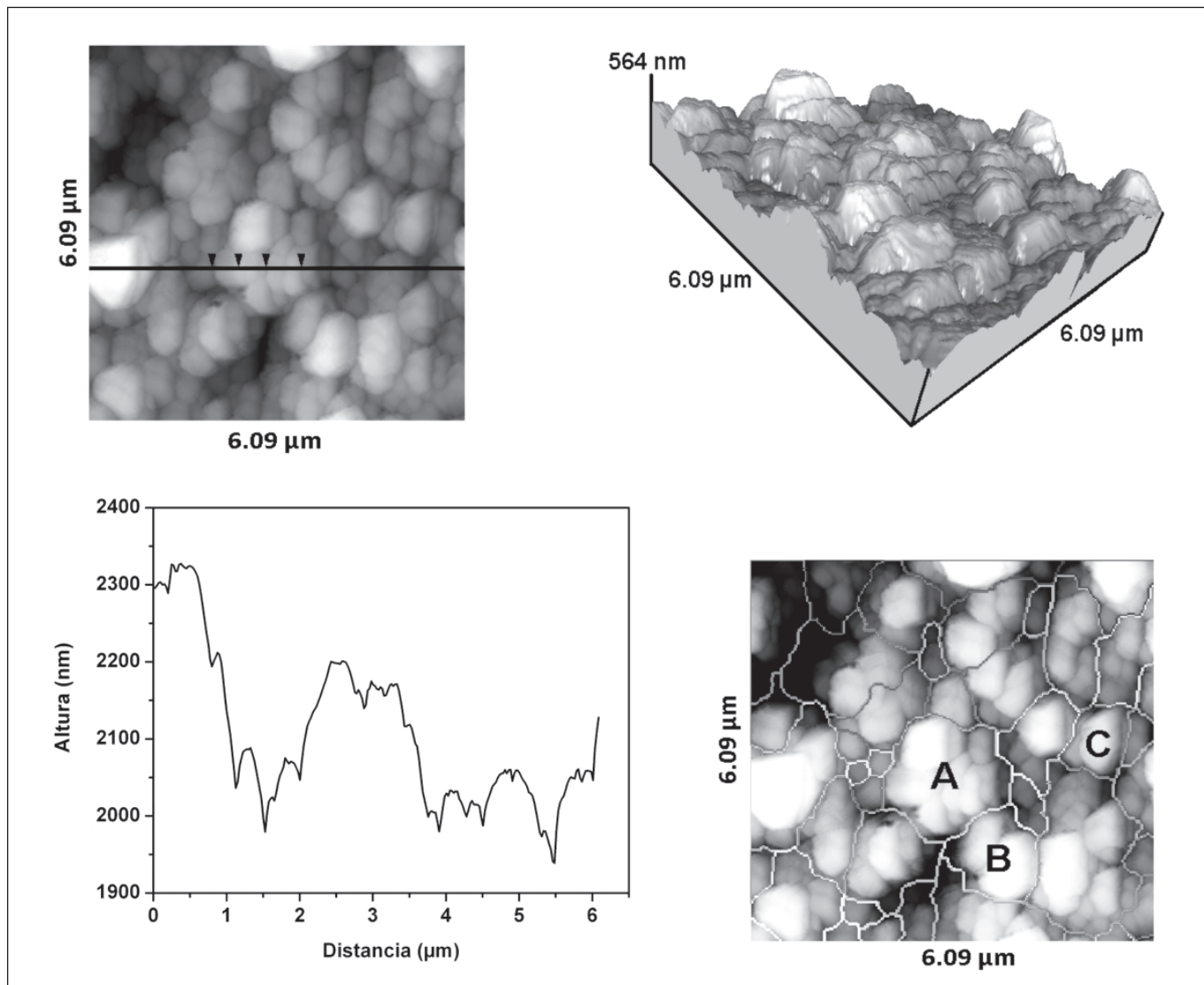


Figura 4. Imágenes AFM de la película de diamante tipo- A_1 crecida en las mismas condiciones de la película presentada en la figura 3, a $T_s=850^\circ\text{C}$ y $C_{\text{CH}_4}=0.5\%$. a) Imagen en dos dimensiones. b) Imagen en tres dimensiones. c) Perfil topográfico a lo largo de la línea trazada en a). d) División de la película en granos; se distinguen las agrupaciones de granos indicadas como A, B y C que presentan áreas de $2.8 \mu\text{m}^2$, $1.6 \mu\text{m}^2$ y $0.89 \mu\text{m}^2$, respectivamente.

parámetros de rugosidad de estas dos películas, según se confirma en la Tabla 2.

El análisis por AFM evidencia que la película denominada A está constituida por granos de mayor área que los de la película denominada A_1 . En correspondencia con el mayor tamaño de grano se tiene un espectro Raman con un pico en 1332 cm^{-1} más agudo y en consecuencia con menor valor de FWHM. Si bien el espectro Raman de las películas de diamante de mejor calidad, por el alto contenido de enlaces sp^3 , se distingue por presentar el pico más

agudo en 1332 cm^{-1} , este criterio de calidad no es el único que debe aplicarse para valorar las películas. Si las películas de diamante se destinan a recubrir superficies expuestas al desgaste por fricción el parámetro de calidad debe ser la baja rugosidad y no el tamaño de grano, en este aspecto la películas A_1 aunque tiene mayor valor de FWHM presentan menor rugosidad. La información obtenida con el AFM de los detalles de la morfología de la superficie de las películas de diamante evidencia que aún con las mismas condiciones termodinámicas de crecimiento el método de HFCVD produce películas con granos de diferente

calidad. Esto se puede explicar al considerar que la formación de películas cristalinas por las diferentes técnicas de plasma es altamente dependiente de la geometría del sistema de crecimiento. En este caso particular el método HFCVD utilizado para la preparación de las películas de diamante es dependiente de la geometría del filamento caliente de tungsteno, en cuya proximidad se forma el plasma que permite el depósito de la película, y de la distancia del alambre al sustrato. Si bien el filamento en todos los casos tiene la misma forma y diámetro la distancia entre el filamento y el sustrato no se puede repetir con rigor en la escala microscópica por problemas mecánicos al ensamblar el filamento en el equipo y por distorsiones en la forma del alambre cuando éste es sometido a las temperaturas de operación del orden de 2200°C.

Conclusiones

Se ha utilizado espectroscopia Raman y caracterización por AFM para establecer la calidad de las películas de diamante crecidas por HFCVD en función de la temperatura del sustrato y la concentración de la mezcla de gases CH₄-H₂. Las películas de diamante de mejor calidad de acuerdo con el análisis Raman (Muestras A, A₁) se depositaron a una temperatura de sustrato de 850°C y una concentración de 0.5% de metano en hidrógeno. En la medida que se disminuye la temperatura y se aumenta la concentración del metano las películas pierden calidad. Las películas crecidas a 750°C con una concentración de 1.5% de metano (Muestra I) son las de peor calidad y están constituidas principalmente por carbono amorfo o grafito policristalino. La agudeza del pico Raman registrado en 1332 cm⁻¹, y en consecuencia el valor mínimo de FWHM de este pico, es un buen indicador de la calidad de la película en función de la pureza y alto contenido de enlaces de carbono sp³ que conforman los microcristales de diamante. Sin embargo, películas crecidas en iguales condiciones termodinámicas por el método de HFCVD (Muestras A, A₁) presentan diferencias de calidad al ser evaluadas por el valor del parámetro FWHM del pico Raman y por medidas de tamaño de grano y rugosidad determinados por AFM. El grano de mayor tamaño registrado en este trabajo presenta un área de 9.7 μm². La caracterización por AFM permite establecer criterios finos de calidad de las películas en función del tamaño de los granos y de la rugosidad de la superficie. Las condiciones de calidad de las películas de diamante establecidas por espectroscopia Raman no coinciden con las condiciones de calidad asociadas con los parámetros de rugosidad medidos por AFM. El tipo de aplicación de las películas de diamante exige diferentes medidas de calidad y un riguroso control de los productos aún en iguales condiciones termodinámicas de crecimiento por el método de HFCVD. Las películas de

diamante depositadas por HFCVD, en iguales condiciones termodinámicas y de concentración de gases, presentan ligeras diferencias de reproducibilidad si se aplican los criterios de calidad de la espectroscopia Raman pero muestran notables diferencias morfológicas al examen con el AFM haciendo evidente que no son reproducibles en tamaño de grano y rugosidad.

Bibliografía

- Bundy F.P., Hall H.T., Strong H.M., Wentorf R.H.** 1955. Man-made diamonds, *Nature* **176**, 51-55
- Deryagin B.V., Fedoseev D.V., Polyanskaya N.D., Statenkova E.V.** 1976. Epitaxial diamond-graphite films, *Sov. Phys. Crystallogr.* **21**, 239-240
- Donato M.G., Faggio G., Marinelli M., Messina G., Milani E., Paoletti A., Santangelo S., Tucciarone A., Verona Rinati G.** 2001. High quality CVD diamond: a Raman scattering and photoluminescence study, *Eur. Phys. Journal B* **20**, 133-139
- Fan Y., Fitzgerald A.G., John P., Troupe C.E., Wilson J.I.B.** 2000. Scanning probe microscopy and spectroscopy of CVD diamond films, *Mikrochim. Acta* **132**, 435-441
- Hassan I.U., Rego C.A., Ali N., Ahmed W., O'Hare I.P.** 1999. An investigation of the structural properties of diamond films deposited by pulsed bias enhanced hot filament CVD, *Thin Solid Films* **355-356**, 134-138
- Hirabayashi K., Kurihara N.I.** 1991. Assignment of new facets developing on {111} surfaces of vapor-deposited diamond crystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1A), L49-L51
- May P.W.** 2000. Diamond Thin Films: A 21st Century Material, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **358**, 473-495
- Pickard C.D.O., Davis T.J., Wang W.N., Steeds J.W.** 1998. Mapping crystalline quality in diamond films by micro-Raman spectroscopy, *Diamond and Related Materials* **7**, 238-242
- Pollak F.H., Tsu R.** 1983. In *Raman Characterization of Semiconductors Revisited*, SPIE Vol. 452 Spectroscopic Characterization Techniques for Semiconductor Technology, 26-43.
- Proffitt S.S., Probert S.J., Whitfield M.D., Foord J.S., Jackman R.B.** 1999. Growth of nanocrystalline diamond films for low field electron emission, *Diamond and Related Materials* **8**, 768-771.
- Sun F.H., Wang Y., Zhang Z.M., Chen M.** 2006. Fabrication and application of diamond-coated bearing support implements, *Key Engineering Materials* **315-316**, 210-214.
- Venables J.D., Wernick J.H., Angus J.C., Bell P.M., Cuomo J.J., DeVries R.C., Feldman A., Geis M.W., Hoover D.S., Messier R.** 1990. In *Status and Applications of Diamond and Diamond-Like Materials: An Emerging Technology*, The National Academy of Sciences, National Academy Press USA, 34
- Wang S.B., Zhang H.X., Zhu P., Feng K.** 2000. Structural and electrical properties of chemical vapor deposited diamond films doped by B⁺ implantation, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 1997-2000.

Yan X., Xu T., Chen G., Yang S., Liu H., Xue Q. 2004. Preparation and characterization of electrochemically deposited carbon nitride films on silicon substrate, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** (6), 907-913.

Ye H., Sun C.Q., Hing P. 2000. Control of grain size and size effect on the dielectric constant of diamond films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, L148-L152.

Yoshitake T., Hara T., Nagayama K. 2003. The influence of the repetition rate of laser pulses on the growth of diamond thin films by pulsed laser ablation of graphite, *Diamond and Related Materials* **12**, 306-309.

Recibido: noviembre 6 de 2007.

Aceptado para su publicación: diciembre 2 de 2009.