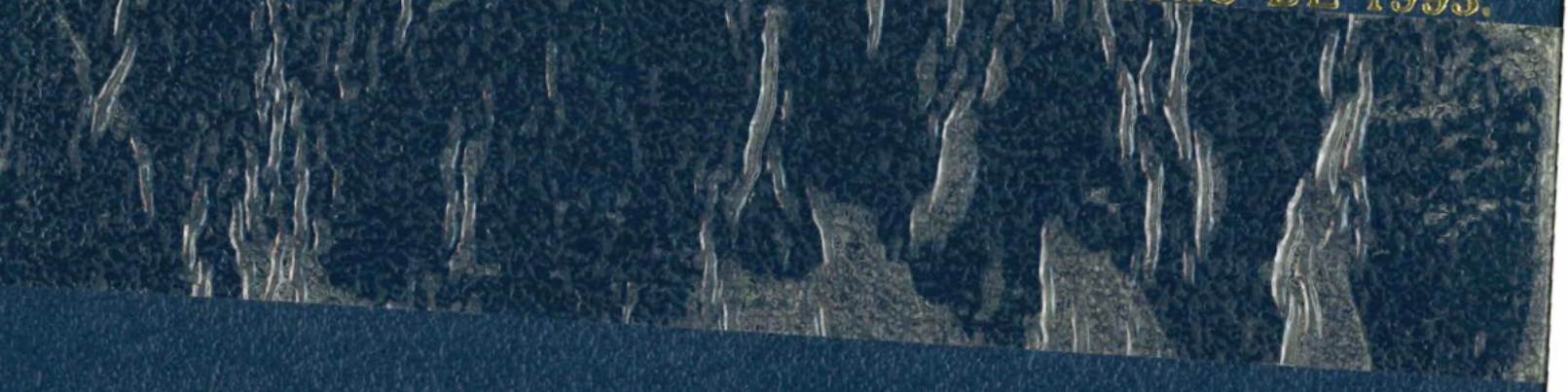
CENTRO DE INVESTIGACION
CIENTIFICA Y DE
EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

DIVISION DE
FISICA APLICADA

TESIS
DOCTOR EN CIENCIAS

GUSTAVO ALONSO HIRATA FLORES

ENSENADA,BAJA CALIFORNIA,MEXICO.JUNIO DE 1993.



RESUMEN de la tesis de **GUSTAVO ALONSO HIRATA FLORES** presentada como requisito parcial para la obtención del grado de **DOCTOR en CIENCIAS** en **FISICA APLICADA** con opción en **FISICA DE MATERIALES.** Ensenada, Baja California, México, Septiembre de 1993.

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS POLICRISTALINAS DE DIAMANTE

Resumen aprobado por:

Dr. Leonel S. Cota Araiza
Director de Tesis

Se describe el diseño y la construcción de una cámara de Depósito por Vapor Químico de Filamento Caliente (por las siglas en inglés de Hot Filament Chemical Vapor Deposition, HF-CVD). Se utiliza la cámara para el crecimiento de películas delgadas de diamante sobre dos tipos de sustratos: (1) silicio monocristalino (x-Si) y (2) silicio monocristalino recubierto con una capa delgada de carburo de silicio microcristalino (μc-SiC:H/x-Si).

En este trabajo se ha desarrollado un nuevo método para el depósito de películas uniformes de diamante policristalino sobre sustratos lisos de silicio cristalino (x-Si) mediante un proceso de dos etapas. En la primera etapa se deposita una película delgada de carburo de silicio microcristalino (μc-SiC:H) sobre sustratos de silicio monocristalino (x-Si) mediante la técnica de Deposito por Vapor Químico de Plasma por Resonancia Electrónica de Ciclotrón (Electron Cyclotron Resonance Plasma Chemical Vapor Deposition, ECR Plasma CVD). En la segunda etapa se depositan películas de diamante sobre los sustratos de μc-SiC:H/x-Si utilizando la técnica de Depósito por Vapor Químico de Filamento Caliente (HF-CVD).

Para establecer que las películas producidas en este trabajo presentaban las propiedades de una película policristalina de diamante, éstas se analizaron con Espectroscopía de Electrones Auger, Espectroscopía de Pérdidas de Energía de Electrones, Microscopía de Barrido Electrónico, Espectroscopía Raman y por Difracción de Rayos-X.

El depósito de la capa de carburo de silicio (μc-SiC:H) en la superficie del sustrato juega un papel importante, ya que proporciona centros de nucleación de carburo de silicio (SiC) sobre los cuales las partículas de diamante inician su crecimiento dando lugar a una película policristalina uniforme.

ABSTRACT of the thesis of **Gustavo Alonso Hirata Flores** submitted to the **Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada** in partial fulfillment of the requirements for the degree of **Doctor of Phylosophy** with speciality in **Physics of Materials.** Ensenada, Baja California, México, September, 1993.

CHARACTERIZATION AND GROWTH OF POLYCRYSTALLINE DIAMOND THIN FILMS

Abstract approved by :

Dr. Leonel S. Cota Araiza

A B S T R A C T

The design and set up of a Hot-Filament Chemical Vapor Deposition (HF-CVD) chamber is described.The chamber is used to grow diamond thin films on two different substrates: (1) monocrystalline silicon (x-Si) and (2)crystalline silicon initially covered with a microcrystalline silicon carbide (μc-SiC) buffer film.

In this work a two step method to deposit polycrystalline diamond films on smooth silicon substrates has been developed. During the first step a μc-SiC buffer layer is deposited on x-Si wafers by means the Electron Cyclotron Resonance Plasma Chemical Vapor Deposition technique (ECR Plasma CVD). The second part of the experiment is the growth of diamond films on the μc-SiC/substrates by using a HF-CVD reaction system.

In order to established if the films produced in this work are indeed diamond, they were analyzed with Auger Electron Spectroscopy (AES), Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS), Scanning Electron Microscpy (SEM), Raman Spectroscopy and X-Ray Difraction techniques.

The initial deposit of a microcrystalline silicon carbide (μc-SiC) buffer film on the surface substrate plays an important role on the nucleation and growth of diamond particles. It provides nucleation centers of silicon carbide (SiC) on which diamond particles may nucleate giving up a uniform coating.

BIBLIOTECA
CICESE

15264

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA
Y DE EDUCACION SUPERIOR
DE ENSENADA

DIVISION DE FISICA APLICADA

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS DE DIAMANTE

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos
necesarios para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS
presenta:

GUSTAVO ALONSO HIRATA FLORES

Ensenada, B. C., Septiembre de 1993.

DEDICATORIAS

A **Martha Lorena** con amor

A **Yukiko Paulina** y **Daniela**

A mis Padres y hermanos

A todos mis familiares

A mis **MAESTROS**

A mis amigos

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al **Laboratorio de Ensenada** del **Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México** y al **Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada** por la ayuda y facilidades otorgadas durante la realización de esta investigación.

Agradezco al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por el apoyo económico que me brindó durante 3 años.

De una manera muy especial agradeceré por siempre a mi asesor y profesor **Dr. Leonel S. Cota Araiza** por permitirme realizar el trabajo de laboratorio a mi propia manera, lo cual me dió la oportunidad de crecer, madurar y adquirir responsabilidad en mi carrera de investigador.

También quiero expresar mi gratitud a mi amigo y profesor **Dr. Mario H. Farías Sánchez** por su tiempo y dedicación que siempre me ha brindado desde que inicié mi carrera científica bajo su supervisión.

Mil gracias a los profesores e investigadores **Dr. Miguel Avalos Borja, Dr. Sergio Fuentes Moyado, Dr. Yasuhiro Matsumoto Kuwabara y Dr. Cecilio Rebollar Bustamante** por su valiosa participación en la realización de esta tesis.

Quiero agradecer a mi esposa **Martha Lorena** y a mis dos hijitas **Yukiko Paulina y Daniela** por su comprensión y apoyo constante que demostraron a lo largo de mis estudios de Doctorado.

A mis **PADRES** gracias por siempre esperar de mi lo mejor.

Agradezco a todos mis **MAESTROS** y **COMPAÑEROS** que con su ayuda hicieron posible este trabajo.

A TODOS MI MAS SINCERO AGRADECIMIENTO

C O N T E N I D O

		Página
I	INTRODUCCION	1
	I.1 Historia y propiedades del diamante	9
II	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	13
	II.1 Crecimiento de las películas de diamante	13
	II.1.1 Método de Depósito por Vapor Químico de Plasma por Resonancia Electrónica de Ciclotrón	13
	II.1.2 Depósito por Vapor Químico de Filamento Caliente	23
	II.2 Análisis y caracterización de las películas de diamante	30
	II.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido	30
	II.2.2 Espectroscopía de Electrones Auger	32
	II.2.3 Espectroscopía de Pérdidas de Energía de ELectrones	39
	II.2.4 Espectroscopía Raman	41
	II.2.5 Difracción de Rayos-X	47
III	RESULTADOS Y DISCUSION	48
IV	CONCLUSIONES	64
	LITERATURA CITADA	66

FECHA DE INGRESO

FEB 28 1994

BIBLIOTECA CICESE

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Diagrama de fase Presión-Temperatura del carbón.	4
2	Estructura cristalina del diamante.	10
3.a	Movimiento de un electrón en un campo magnético orientado perpendicularmente a la hoja.	16
3.b	El mismo movimiento de la figura 3(a) visto de lado. El movimiento a lo largo de las líneas de campo magnético no es afectado.	16
4	Diagrama esquemático del sistema ECR-CVD.	18
5.a	Reconstrucción de la superficie de silicio recién clivado.	20
5.b	Superficie de silicio estabilizada con hidrógeno atómico.	20
6	Producción de vacancias en la superficie de Si mediante radicales H.	21
7	Diagrama esquemático del sistema de depósito por vapor químico de filamento caliente (HF-CVD).	25
8	Fotografía del sistema HF-CVD utilizado en este trabajo.	26
9	Diagrama de descomposición de gases en el sistema HF-CVD.	29
10	Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido.	31

LISTA DE FIGURAS (continuación)

11	Diagrama esquemático de varios procesos de desexcitación. La transición Auger KL_1L_1 corresponde a un hueco inicial K, el cuál es ocupado con un electrón L_1 y simultáneamente otro del nivel L_1 es expulsado al vacío. La transición Auger $L_1M_1M_1$ es el proceso correspondiente a una vacancia inicial 2s.	34
12	Esquema de los procesos de desexcitación Auger KV_1V_1 y KV_2V_2 del diamante Las energías de amarre se indican a la izquierda. La energía del electrón KV_1V_1 es ~268 eV y la del electrón KV_2V_2 es ~256 eV.	36
13	Diagrama esquemático del microscopio de Barrido SAM-SEM, modelo PHI-595.	38
14	Niveles de energía involucrados en las transiciones Raman.	45
15	Diagrama del espectrómetro Raman.	46
16	(a) y (b) micrografías SEM de dos películas de carburo de tungsteno (WC).	49
17	Espectro Auger de una película de WC	50
18	(a) Micrografía SEM de diamante/x-Si (2 h de depósito).	51
	(b) Micrografía SEM de diamante depositado sobre μc-SiC/x-Si durante 2 h.	51
	(c) Diamante/x-Si depositado por 10 h.	53
	(d) Diamante/μc-SiC/x-Si (10 h).	53
19	Diagrama de fase Temperatura-Composición del carburo de silicio (SiC).	55
20	(a) Espectro Auger de una película de diamante/μc-SiC/x-Si.	58
	(b) Espectro Auger de carbón amorfo.	58

LISTA DE FIGURAS (continuación)

21	(a) Espectro de Pérdidas de Energía de diamante/μc-SiC/x-Si.	60
	(b) Espectro de Pérdidas de Energía de carbón amorfo.	60
22	(a) Espectro Raman de una película de diamante/μc-SiC/x-Si/x-Si.	61
	(b) Espectro Raman de diamante natural.	61
23	Patrón de difracción de rayos-X de una película de diamante/μc-SiC/x-Si.	63

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Lista de propiedades físicas del Diamante.	12
II	Energías de enlace diatómicas de sustitutos de hidrógeno atómico.	22
III	Condiciones de preparación de la capa de μc-SiC mediante ECR-CVD.	23
IV	Condiciones de crecimiento y parámetros de reacción del sistema HF-CVD.	30

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS DE DIAMANTE

I. INTRODUCCION.

En los últimos 10-20 años se ha visto un desarrollo impresionante en el área de física de películas delgadas de sólidos. Se ha dedicado un gran esfuerzo multidisciplinario al estudio y comprensión de las propiedades físicas y químicas de películas delgadas, y con frecuencia, se requiere una explicación de por qué las propiedades de una película delgada difieren notablemente de las que un mismo material presenta en volumen.

Las películas delgadas son sistemas bidimensionales cuya área superficial es mucho mayor que sus dimensiones volumétricas y debido a que se requieren cantidades pequeñas de material para su formación (decenas de monocapas), éstas se comportan como superficies o interfases. En consecuencia para distinguir y explicar las diferencias entre las propiedades físico-químicas de una película delgada y las del volumen es necesario hacer un análisis de la superficie del material. Los problemas tecnológicos en el crecimiento y aplicaciones de las películas delgadas incluyen la fabricación de

dispositivos defectuosos y la incapacidad de detectar las fallas en el proceso de fabricación así como también preparación de materiales con propiedades inestables, entre otros. Todos estos problemas se presentan principalmente por la falta de conocimientos básicos de las propiedades físico-químicas y estructurales de una película delgada, por ejemplo, la composición química, la conductividad eléctrica o térmica, el ancho de banda (banda prohibida) y la estructura cristalina, por mencionar algunos. La mayoría de dichos problemas pueden resolverse una vez que se obtiene un conocimiento detallado de las propiedades de la película delgada con el apoyo de técnicas de análisis de superficies e interfases. Del análisis que se obtiene es posible encontrar una relación entre las propiedades físicas, químicas y estructurales de la película delgada resultante, con el proceso de preparación y con los parámetros experimentales involucrados. Esto representa una ventaja importante en el área de Ciencia de Materiales y en particular de películas delgadas, ya que es posible fabricar materiales con propiedades específicas controladas que se obtienen simplemente con solo ajustar adecuadamente los parámetros de evaporación durante el crecimiento de la película. Es de suma importancia entender y conocer la naturaleza y las propiedades de materiales formados en películas delgadas porque se pueden mejorar los ya existentes, o bien, pueden obtenerse nuevos materiales que amplíen las

posibilidades de las aplicaciones tecnológicas. Por otro lado, también se generan nuevos retos para la investigación científica. Existen muchos compuestos y sustancias que pueden prepararse en forma de películas delgadas, incluyendo dieléctricos, semiconductores y metales *(Vossen, 1991)*. Estas películas presentan propiedades diferentes a las que se obtienen con los mismos materiales en volumen. Por ejemplo, el diamante actualmente puede fabricarse en forma de película delgada mediante diferentes métodos de evaporación, ésto lo convierte en un material importante desde el punto de vista tecnológico ya que se pueden fabricar dispositivos opto-electrónicos y recubrimientos resistentes al rozamiento y al desgaste, algo que anteriormente era imposible lograr con el mismo material en forma de volumen *(Celii, 1991)*. Además, desde el punto de vista científico, se requiere encontrar una explicación acerca del crecimiento de éste material ya que las condiciones experimentales bajo las cuáles se forma una película de diamante aparentemente son condiciones de metaestabilidad *(Angus et al., 1991)*.

Un diagrama de fase Presión-Temperatura para el carbón se ilustra en la figura 1. En el diagrama se pueden observar las diferentes condiciones de presión y temperatura que deben establecerse para lograr la formación de diamante. La región marcada alrededor de 1000 $^{\circ}$C corresponde a la obtención de películas de diamante policristalino a baja presión.

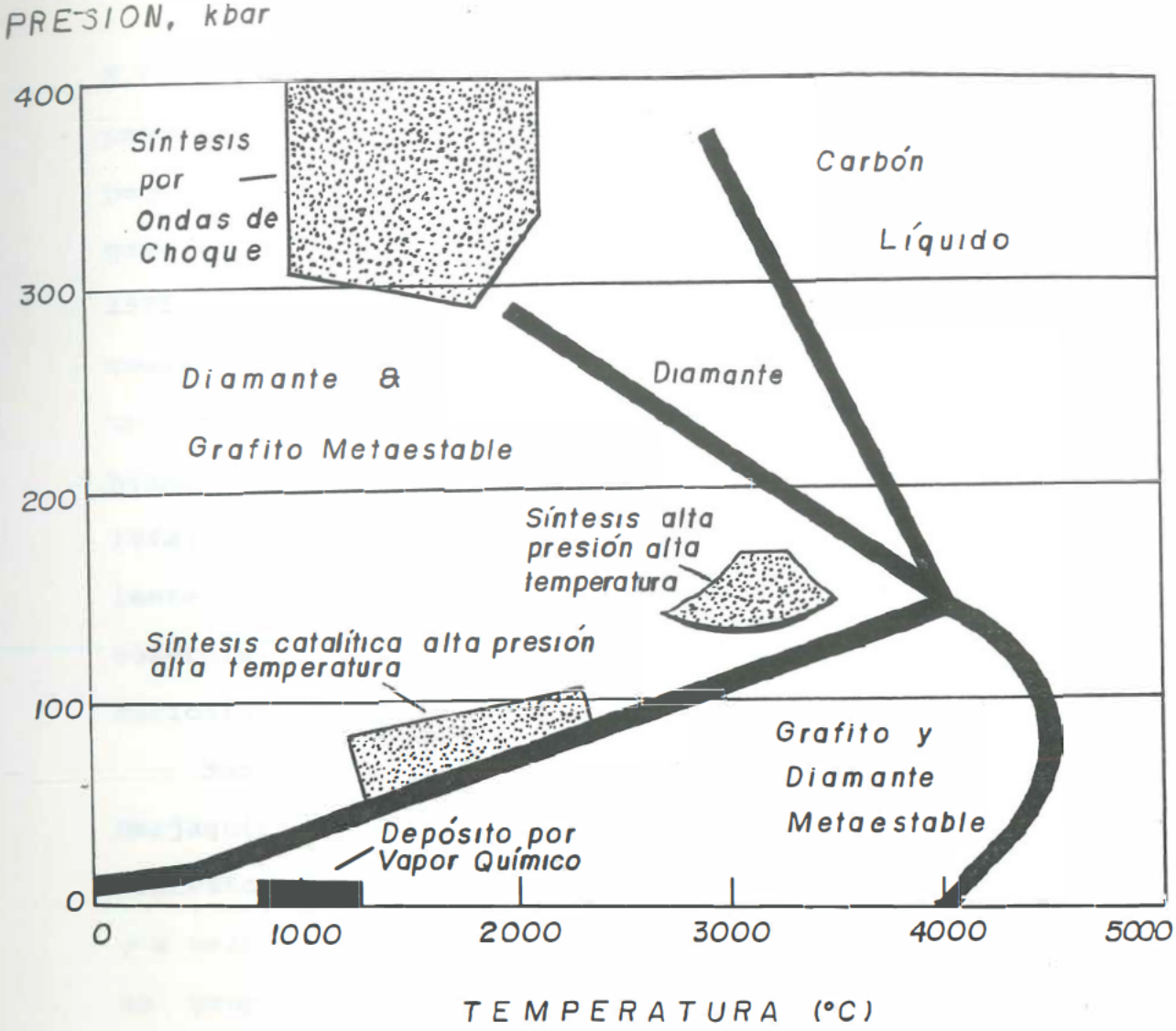


FIGURA 1. Diagrama de fase Presión-Temperatura del Diamante.

En 1956, dos científicos rusos *Boris V. Derjaguin* y *B.V. Spytsin* del *Instituto de Física Química* de *Moscú* produjeron diamante sintético por primera vez al exponer pequeños cristales de diamante natural en una atmósfera gaseosa de tetraioduro de carbono *(Derjaguin et al., 1975)*. Posteriormente, en 1958, *William Eversole* de la compañía norteamericana *Union Carbide* evaporó diamante en un horno que contenía monoxido de carbono o algún hidrocarburo, como por ejemplo el metano *(Geis et al., 1992)*. En ambos casos la velocidad de depósito era muy lenta como para aplicar las nuevas técnicas a nivel comercial por lo que sus experimentos fueron solo una curiosidad científica.

Nuevamente, en 1976, el equipo soviético de Derjaguin reportó la formación de diamante sobre sustratos diferentes al diamante, tales como cobre y oro, y a velocidades de depósito de interés práctico. En 1982, un grupo japonés del *Instituto de Investigación en Materiales Inorgánicos (National Institute for Research in Inorganic Materials, NIRIM)* revelaron diferentes técnicas para el crecimiento de películas delgadas de diamante policristalino a presiones subatmosféricas y a velocidades de depósito mucho mayores que las obtenidas hasta entonces *(Bachmann et al., 1989)*. Seiichiro Matsumoto, Nobuo Setaka, Yoichiro Sato, Mutsukazu Kamo y sus colegas desarrollaron la técnica de *Depósito por Vapor Químico de Filamento Caliente (Hot-Filament Chemical Vapor Deposition, HF-CVD)* para el crecimiento de

diamante sobre sustratos de silicio, molibdeno y tungsteno *(Matsumoto et al., 1982)*. Este grupo de científicos japoneses, fueron también los primeros en adaptar la técnica de Depósito por Vapor Químico por Plasma de Microondas en la fabricación de películas delgadas de diamante *(Glass et al., 1991)*.

Actualmente, en los laboratorios se utilizan varias técnicas de preparación para el crecimiento de películas delgadas de diamante. La más utilizada por su versatilidad para depositar sobre áreas grandes, por su bajo costo y facilidad para controlar los experimentos, es la técnica de Depósito por Vapor Químico de Filamento Caliente (Hot Filament Chemical Vapor Deposition, HF-CVD) *(Glass y Nemanich, 1991; Zhao et al., 1992)*. El método de Plasma por Microondas (Microwave Plasma CVD) se emplea frecuentemente para aplicaciones en electrónica debido a que el ambiente en que se lleva a cabo la evaporación de diamante está libre de impurezas *(Bachmann y Messier, 1989)*. Existen otras técnicas que son utilizados también, como la de depósito por soplete o antorcha *(Kim y Whang, 1991)* y la técnica de evaporación por ablación láser (laser ablation) *(Rengan et al., 1990)*. Cuando se utiliza cualquiera de las diferentes técnicas para crecer una película de diamante sobre algún sustrato, por ejemplo silicio monocristalino, es necesario preparar la superficie del material sobre el cual se va a depositar. La rutina que más se utiliza es el rayado (scratch) de la superficie mediante una pasta o polvo de partículas de

diamante de tamaño micrométrico *(Matsumoto et al., 1982)*. El objetivo del rayar el sustrato es para generar más centros de nucleación que permitan obtener un depósito uniforme sobre el sustrato en vez de cristales aislados de diamante. Este método resulta inadecuado para aplicaciones en microelectrónica ya que en la fabricación de transistores de películas delgadas (Thin Film Transistors, TFT's) o en diodos, es de primordial importancia depositar sobre superficies lisas (libres de defectos) para eliminar centros de recombinación en las interfases.

En un trabajo reciente se reportó el crecimiento de diamante sobre sustratos de silicio ligeramente rayados con polvo de diamante *(Kobashi et al., 1990)*. Las muestras de x-Si se recubrieron inicialmente con una película de diamante microcristalino sobre la cual posteriormente se crecieron las películas de diamante policristalino. La idea del trabajo de Kobashi era eliminar el proceso de rayado con el polvo de diamante.

La presente investigación tiene como objetivo principal el diseño, construcción y uso de una cámara de depósito por vapor químico de filamento caliente (Hot-Filament Chemical Vapor Deposition, HF-CVD) para el crecimiento de películas delgadas de diamante sobre sustratos de silicio cristalino pulidos a espejo (lisos), y como segundo objetivo, se pretende eliminar el proceso de rayado sobre la superficie del sustrato en el crecimiento de dichas películas. Como resultado de este

trabajo se presenta un nuevo método para preparar películas de diamante policristalino, el cual requiere de dos etapas. La primera etapa consiste en depositar una película muy delgada de carburo de silicio microcristalino hidrogenado (μc-SiC:H) sobre sustratos lisos de silicio monocristalino (x-Si) mediante la técnica de Depósito por Vapor Químico de Plasma por Resonancia Electrónica de Ciclotrón (Electron Cyclotron Resonance Plasma Chemical Vapor Deposition, ECR Plasma CVD) *(Hattori et al., 1988)*. El segundo paso consiste en el depósito por evaporación de las películas delgadas de diamante sobre los sustratos preparados durante la etapa 1, utilizando el método de Depósito por Vapor Químico de Filamento Caliente (Hot Filament Chemical Vapor Deposition, HF-CVD).

Las películas de diamante obtenidas en este trabajo se analizaron con las técnicas: Espectroscopía de Electrones Auger (Auger Electron Spectroscopy, AES), Espectroscopía de Pérdidas de Energía de Electrones (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS), Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM), Espectroscopía Raman (Raman Spectroscopy) y por Difracción de Rayos-X (X-Ray Diffraction). Estas técnicas serán discutidas posteriormente.

I.1 Historia y propiedades del diamante

En 1797 cuando el químico inglés Smithson Tennant demostró que el diamante estaba formado únicamente por átomos de *carbón* se inició un nuevo tipo de alquimia con el objetivo de elaborar diamantes a partir de otros materiales formados por átomos de carbón, como por ejemplo, el grafito. El requisito indispensable era lograr altas temperaturas (~2000°C) y altas presiones (~60,000 atm.) en el laboratorio; condiciones experimentales bajo las cuales el diamante natural es termodinámicamente estable (figura 1, pagina 10).

El diamante es extremadamente incompresible, por lo cual es el más duro de todos los materiales. Su estructura cristalina es cúbica. Un átomo de carbón en el centro del cubo de la celda unitaria está rodeado simétricamente por otros cuatro carbones, todos a la misma distancia (0.154 nm) y colocados en las esquinas de un tetrahedro regular (ver figura 2). La alta dureza del diamante se debe a los fuertes enlaces σ dirigidos a sus primeros vecinos mediante orbitales atómicos híbridos tipo sp^3 y del arreglo tetrahédrico coordinado de los átomos. Generalmente, los diamantes cristalizan en forma de octahedros cuyas caras son los planos {111}. En la red cristalina del diamante, únicamente los planos octahedrales están unidos por enlaces débiles; esto representa una gran ventaja ya que el material tiene una

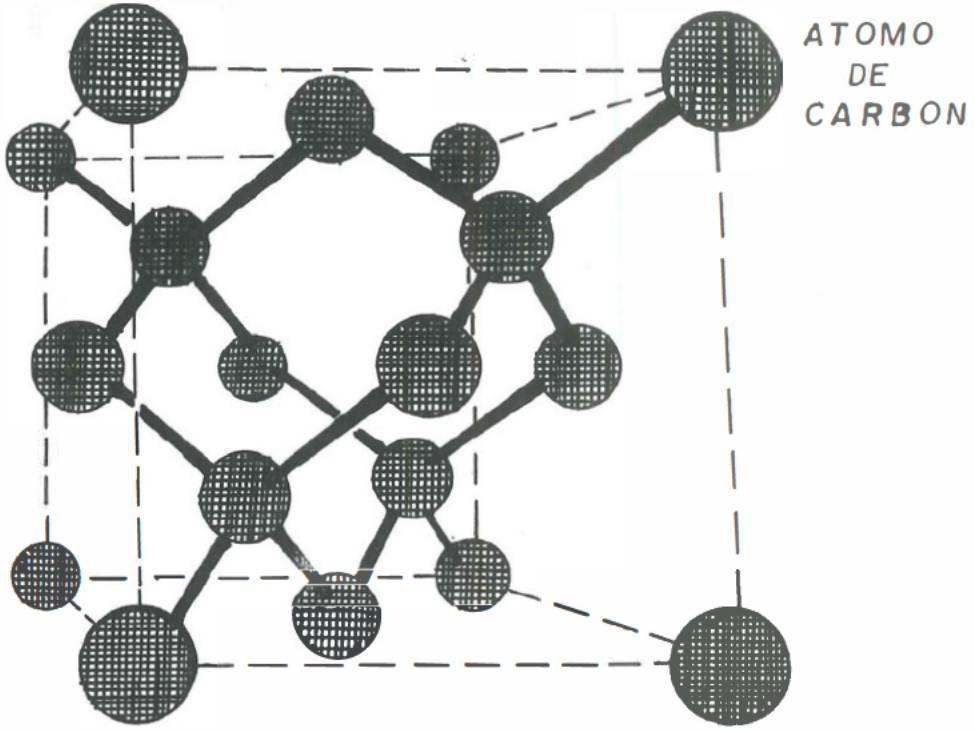


FIGURA 2 . Estructura Cristalina del Diamante

dirección de clivaje a lo largo los planos {111} que es aprovechada industrialmente. Se pueden formar también diamantes en forma de dodecahedros cuyas caras son los planos {110}, y de manera menos común, en simples cubos (con caras en los planos {100}).

El diamante posee un alto índice de refracción (2.417), que hace que su ángulo de reflexión total sea muy pequeño. Además, la alta dispersión que exhibe hace que la luz reflejada (en una dirección determinada) cambie de color al girar el material ligeramente.

Las propiedades termodinámicas del diamante más importantes son, por ejemplo: (a) Capacidad calorífica. Su capacidad calorífica por unidad de volumen es superior a la de cualquier otro material en el límite clásico a altas temperaturas, y por el contrario, debido a su alta temperatura de Debye, este material presenta una de las más bajas capacidades caloríficas en el régimen de bajas temperaturas. (b) Conductividad térmica. Su conductividad térmica es cuatro veces más alta que la del cobre y (c) Coeficiente de expansión térmica. Su coeficiente de expansión térmica es menor que el Invar (nombre comercial de la aleación de Fe(63.8%)-Ni(36%)-C(0.2%)). (por ésta propiedad el Invar se utiliza en aplicaciones de relojería fina y en instrumentos que requieren de baja sensibilidad a los cambios de temperatura). Por lo tanto, se considera que el diamante es el mejor conductor térmico a temperatura ambiente.

La estructura cristalina del diamante es idéntica a

la del silicio excepto que su parámetro de red es menor (a=3.56 A), y su banda prohibida (band gap) es de 5.5 eV. El diamante también se puede impurificar con boro para obtener semiconductores tipo p.

En la tabla I se presentan algunas propiedades relevantes del diamante natural.

TABLA I. Lista de propiedades físicas del diamante.

Dureza, GPa	~90
Densidad, g/cm^3	3.515
Densidad Molar, g atomo/cm^3	0.293
Temperatura de Debye, 273-1100 K	1860
Conductividad Térmica a 298 K, w/cm K	~20
Compresibilidad, cm^2/kg	1.7×10^{-7}
Coef. de Expansión Térmica a 293 K, K^{-1}	0.8×10^{-6}
Indice de Refracción a 589.29 nm	2.41726
Constante Dieléctrica a 300 K	5.7
Calor Específico a 300 K, J/g K	6.195
Banda Prohibida Optica, eV	5.5

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

II.1 Crecimiento de las películas de diamante.

En esta sección se describen los aspectos experimentales de la preparación de las películas delgadas de diamante policristalino crecidas sobre sustratos de silicio mediante la técnica de Evaporación por Vapor Químico de Filamento Caliente (HF-CVD). Se describe también, tanto la preparación de los sustratos utilizados en el experimento como el análisis y la caracterización de las películas policristalinas de diamante obtenidas. Los sustratos se prepararon mediante el método de Depósito por Vapor Químico de Plasma de Resonancia Electrónica de Ciclotrón (Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition, ECR-CVD). El análisis y la caracterización de las muestras de diamante se realizaron con el apoyo de cinco técnicas de análisis de superficies: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Electrones Auger (AES), Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (EELS), Espectroscopía Raman y Dispersión de Electrones por Rayos-X ó Difracción de Rayos-X.

II.1.1 Método de Depósito por Vapor Químico de Plasma por Resonancia Electrónica de Ciclotrón.

En esta parte del experimento se prepararon los sustratos de silicio cristalino, para lo cuál se

recubrieron con una película delgada de carburo de silicio microcristalino hidrogenado (μc-SiC:H) mediante la técnica de Depósito por Vapor Químico de Plasma por Resonancia Electrónica de Ciclotrón. Se depositaron películas de μc-SiC:H con diferentes espesores (ver tabla II, pagina 22).

Enseguida se describe la técnica ECR Plasma CVD.

En el campo de las ciencias y la ingeniería se utilizan varias técnicas para la fabricación de películas delgadas. Entre los métodos más comunes se encuentran los sistemas basados en el depósito por PLASMA generado con Radiofrecuencia (RF) o con Microondas. Un plasma es un conjunto de partículas cargadas y neutras que se generan al ionizar un gas molecular confinado a presiones subatmosféricas. La principal característica de un plasma es la alta densidad de radicales (un radical es un átomo eléctricamente neutro con un enlace químico incompleto) que se forman, comparada con la densidad de partículas ionizadas. La producción de radicales es muy alta y su tiempo de vida es superior al de los partículas cargadas *(Sequeda, 1985)*. En el área de microelectrónica y celdas solares es común utilizar hidrógeno (H_2) como fuente de gas para la producción de plasmas altamente reactivos. Los radicales hidrógeno forman fácilmente enlaces químicos con otros elementos como el silicio (Si) o el carbono (C) y esta propiedad es utilizada para "remover" material de la superficies de un sustrato *(Sequeda, 1985; Hamakawa et al., 1988)*.

Un plasma es un medio moderadamente conductivo y se afecta ligeramente por campos eléctricos externos. Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético al plasma se pueden producir efectos muy significativos. Una partícula cargada en un campo magnético se mueve bajo la acción de una fuerza (Fuerza de Lorentz) dada en la ecuación 1.

$$F_m = qv \times B \qquad (1)$$

donde q es la carga de la partícula, v su velocidad y B es el campo magnético aplicado. Si la partícula cargada se mueve en dirección perpendicular al campo magnético, la fuerza F_m provocará que dicha partícula se mueva en una trayectoria circular con un radio descrito por la ecuación 2:

$$r = mv / qB \qquad (2)$$

donde m es la masa de la partícula y v es la componente de la velocidad perpendicular al campo magnético. La componente de la velocidad paralela al campo no se afecta y la trayectoria resultante de la partícula es helicoidal, ver figura 3. En términos de la energía cinética de la partícula, el radio de la órbita circular se puede escribir como en la ecuación 3:

$$r = (2\ m\ E_k)^{1/2} / q\ B \qquad (3)$$

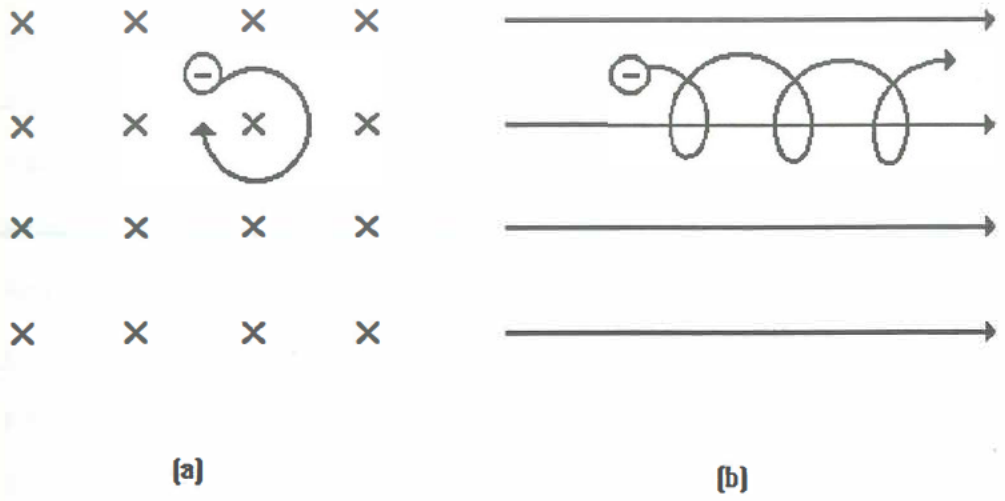


FIGURA 3 . (a) Movimiento de un electrón en un campo magnético orientado perpendicularmente a la hoja.
(b) El mismo movimiento visto de lado. El movimiento a lo largo de la dirección de las lineas de campo magnético no es afectado.

Por otro lado, la frecuencia de rotación de cualquier partícula en presencia de un campo magnético se expresa mediante la ecuación (4) dada por:

$$\omega = q\ B\ /\ m \qquad (4)$$

Esta frecuencia se conoce como la frecuencia de ciclotrón. Es interesante notar que ésta relación es independiente de la energía cinética de la partícula, mientras que el radio de la órbita que describe no lo es. Por lo tanto, mientras más energía adquiere una partícula cargada viajando en presencia de un campo magnético, el radio se incrementará, mientras que la frecuencia rotacional permanecerá constante y la partícula describirá un movimiento en espiral. Este experimento descrito anteriormente es la base del método de Depósito por Vapor Químico por Plasma de Resonancia Electrónica de Ciclotrón utilizado por primera vez por Yutaka Hattori para la fabricación de carburo de silicio microcristalino tipo p (μc-SiC:H:B) *(Hattori et al., 1988)*.

En la figura 4 se presenta un diagrama esquemático del aparato ECR Plasma CVD utilizado en este experimento. Un tren de ondas de alta potencia a una frecuencia en el intervalo de microondas (2.45 Ghz) se guía hacia la cámara de excitación del plasma ECR a través de una ventana de cuarzo colocada en un extremo de la cavidad

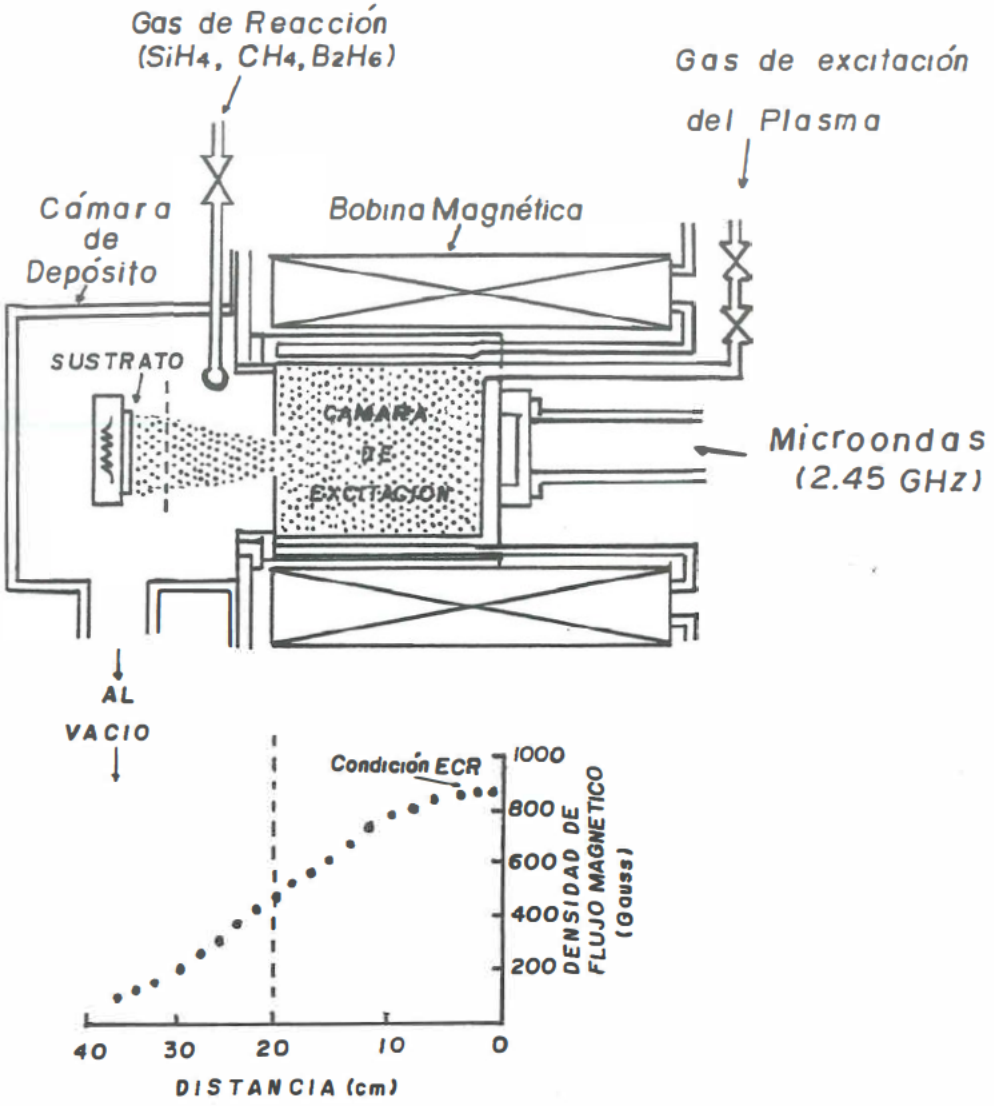
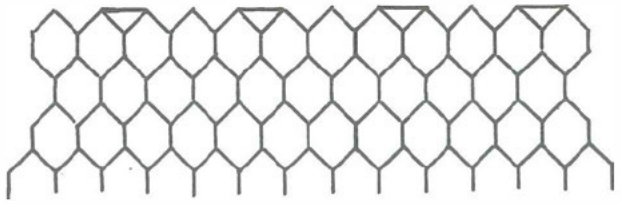


FIGURA 4. Diagrama esquemático del sistema ECR-CVD

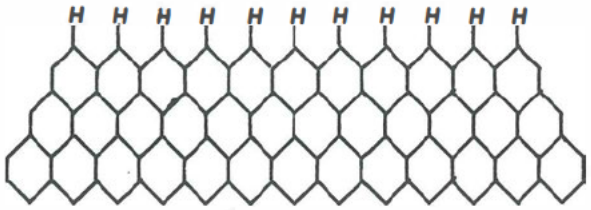
resonante. En el sistema, el flujo magnético requerido para lograr la frecuencia de resonancia ciclotrónica de los electrones es aproximadamente 875 G. El plasma así generado se extrae desde la cámara de resonancia mediante un gradiente de flujo magnético dirigido hacia la cámara de depósito conectada en el otro extremo de la cavidad resonante. El plasma ECR generado interacciona con los gases reactivos, produciendo especies que suministran el material necesario para el crecimiento de la película. En el experimento se utiliza hidrógeno para generar el plasma ECR y como los gases reactivos para la formación de la película microcristalina (μc-SiC:H) se emplea una mezcla de silano (SiH_4), metano (CH_4) y diborano (B_2H_6) diluídos en hidrógeno.

En un cristal de silicio (al igual que el diamante) todos los enlaces son del tipo sp^3. En la figura 5(a) se muestra un diagrama de un sustrato de silicio recien clivado cuya superficie contiene enlaces sueltos (los enlaces sueltos son energéticamente inestables) que rápidamente se "reacomodan" para reducir la energía de superficie del sistema. Si el sustrato de silicio se expone a una atmósfera de radicales H su superficie se reconstruye formando enlaces sencillos Si-H como se muestra en la figura 5(b). Posteriormente un flujo continuo de radicales H reaccionan químicamente con los hidrógenos de la superficie reconstruída formando moléculas de H_2 y dejando sitios vacíos (figura 6) que posteriormente pueden ser ocupados por otras especies.



x-Si

(a)



x-Si

(b)

FIGURA 5. (a) Superficie reconstruida de silicio recien clivado.
(b) Superficie de silicio estabilizada con radicales H.

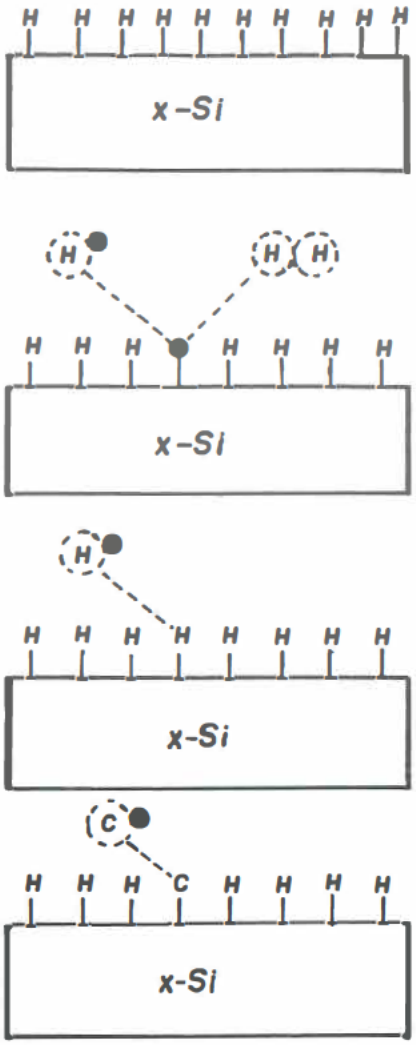


FIGURA 6. Produccion de vacancias en la superficie de silicio mediante radicales H .

Esto ocurre debido a que el enlace H-H es más fuerte que el Si-H (ver tabla II).

TABLA II. Energías de Enlace Diatómicas de sustitutos de hidrógeno atómico.

TIPO DE ENLACE	ENERGIA DE ENLACE (eV)	ENERGIA DE ENLACE (kCal/mol)
Si-Si	2.3	53
Si-H	3.1	71.4
C-H	3.5	80.9
Si-C	4.5	104
H-H	4.5	104

Como anteriormente se mencionó la ventaja de las técnicas de plasma y en particular la de ECR es la gran cantidad de radicales hidrógeno que llegan al sustrato (en nuestro caso silicio monocristalino). Si además de los radicales H que arrivan a la superficie del silicio llegan carbono o silicio (o radicales SiH_x y CH_x) éstos reaccionarán (químicamente) formando Si-C, C-H y tal vez otro tipo de enlaces más complicados. El papel del higrógeno atómico es eliminar la mayor parte de los enlaces débiles y remover químicamente (mediante un proceso de ataque químico) todas las especies amorfas y ligeramente amarradas al sustrato, que tengan una energía

de enlace menor a la de la molécula H_2 (ver tabla II). La energía de enlace del SiC es de 4.5 eV, similar a la de H-H, por lo tanto, de esta manera se logra la formación de microcristales de SiC en la matriz del μc-SiC:H *(Hamakawa et al., 1990; Matsumoto et al., 1990)*.

En la tabla III se muestran detalles de las condiciones de evaporación *(anteriormente optimizadas por Hamakawa et al., 1989)* utilizadas en el presente experimento.

TABLA III. Condiciones de preparación de la capa de μc-SiC mediante ECR-CVD.

Temperatura Sustrato	200-300 °C
Potencia Microondas	200-359 W
Presión Total	7×10^{-4} Torr
Gas Plasma	H_2 (10 sccm)
Gas Reactivo	SiH_4 (10 sccm)
	CH_4 (20 sccm)
	B_2H_6 (40 sccm)
Frecuencia Microondas	2.45 GHz
Densidad Flujo Magnético	875 Gauss

II.1.2 Depósito por Vapor Químico de Filamento Caliente (HF-CVD).

En ésta parte del experimento se depositaron películas delgadas de diamante sobre los sustratos preparados en la sección I utilizando un reactor de Depósito por Vapor Químico de Filamento Caliente. Este

aparato fue fabricado especialmente para realizar ésta investigación. Su diseño es similar al utilizado por Matsumoto *(Matsumoto et al., 1982)* y por Clausing *(Clausing et al., 1989)*. Una ventaja del sistema de Filamento Caliente es que no requiere de instrumentación sofisticada para su construcción y su diseño es relativamente fácil, lo cual hace que la técnica sea la más económica comparada con las demás.

La cámara HF-CVD consiste principalmente de un tubo cilíndrico de cuarzo de 50 mm de diámetro y 50 cm de longitud sellado en uno de sus extremos. En la parte interna de la cámara se encuentra un dispositivo en el cual se lleva a cabo el depósito de diamante (ver figuras 7 y 8). El portamuestras tiene la capacidad de sostener dos sustratos durante una misma evaporación, uno de ellos está alineado horizontalmente con el filamento y el otro se encuentra alineado perpendicularmente al filamento. El filamento se fabricó con alambre de tungsteno (W) de 0.5 mm de diámetro enrollando de 5 a 8 vueltas alrededor de un vástago de 3 mm de diámetro. El vacío del sistema se produce mediante una bomba turbomolecular que alcanza una presión de aproximadamente 1 X 10^{-5} torr. Una fuente de corriente variable se utiliza para calentar el filamento hasta una temperatura de aproximadamente 2000 $^{\circ}$C. El gas de reacción que proporciona el material necesario para la formación de la película delgada consiste de una mezcla de CH_4 diluído en H_2 al 1% en volumen. Este valor del 1% de metano en hidrógeno es el óptimo para reducir la

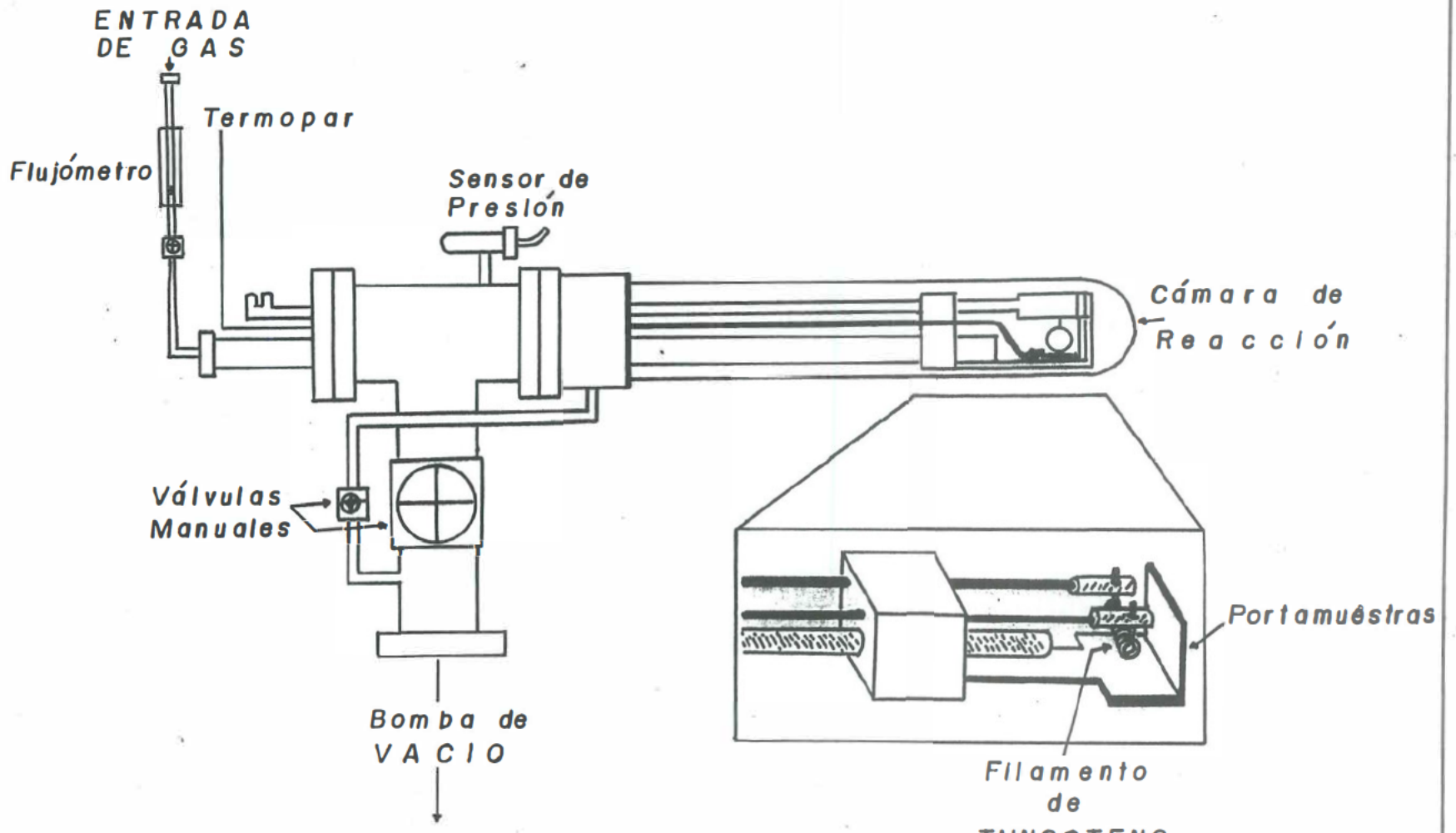


FIGURA 8 . Diagrama Esquemático del sistema de Depósito por Vapor Químico de Filamento Caliente.

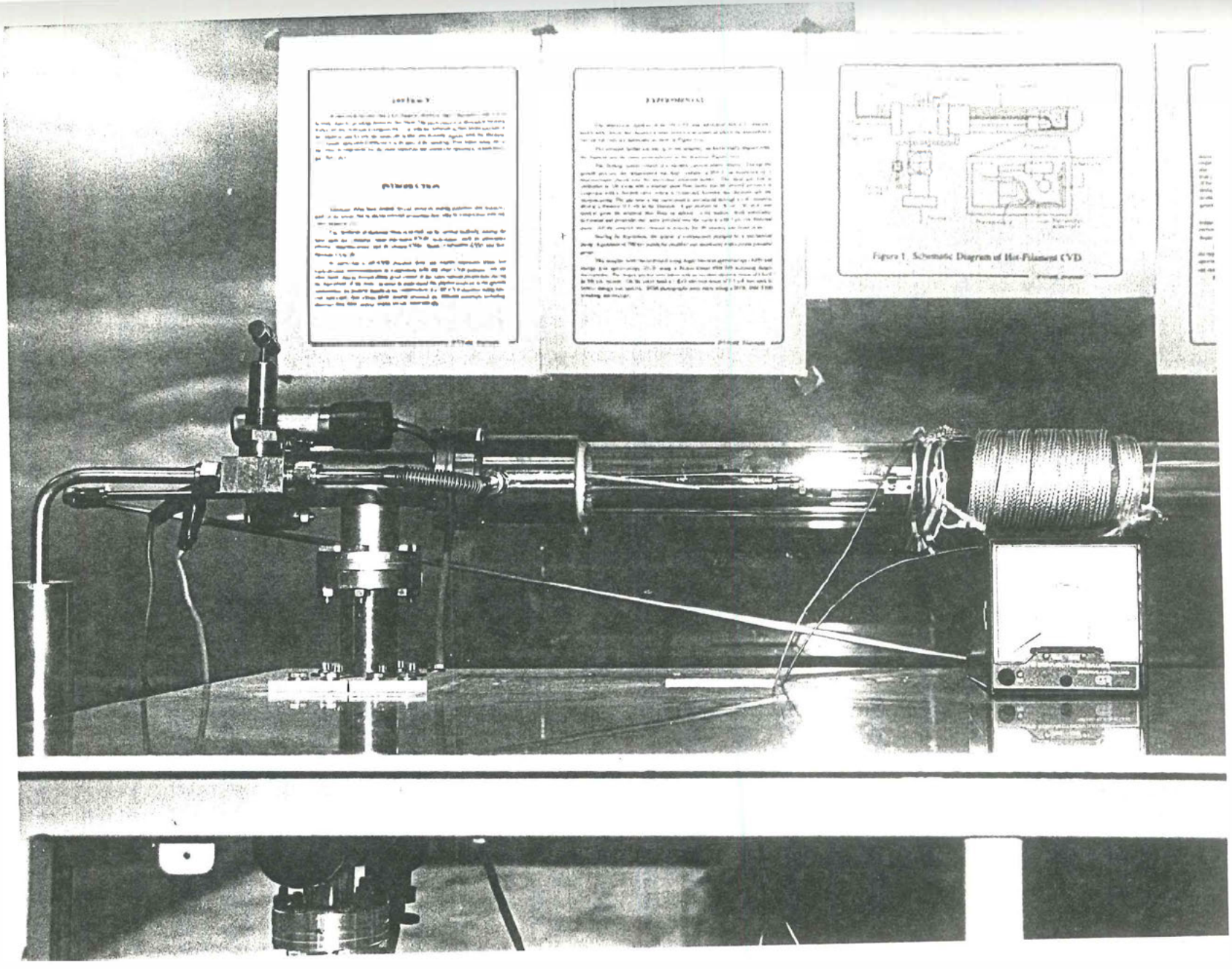


Figure 1. Schematic Diagram of Hot-Filament CVD

formación de carbón tipo grafito o carbón amorfo *(Glass et al., 1991; Kobashi et al., 1989)*. El gas se introduce en la cámara a través de un controlador manual de flujo de masa conectado con un tubo de 6.3 mm de diámetro que descarga el gas de alimentación a una distancia de separación de 2 cm del filamento. Para iniciar la formación de la película de diamante se requiere que la mezcla del gas reactivo que contiene metano (CH_4) esté en presencia del filamento caliente. Al chocar con dicho filamento las moléculas de CH_4 absorben energía suficiente para fragmentarse, produciendo átomos individuales de carbón que alcanzan la superficie del sustrato. La ecuación de reacción se simplifica en la ecuación 5 de la siguiente manera:

$$CH_4 + H_2 \text{ ----- } C \text{ (diamante)} + 2H_2 + 2H \qquad (5)$$

Durante el proceso se forman moléculas de CH_4, H_2, C_2H_4, C_2H_2 y radicales H, que pueden arribar también al sustrato dando lugar a la formación simultánea de carbón amorfo (a-C:H) y material tipo grafito *(Angus, 1991; Kweon, 1991)*. Debido a que el gas de reacción es rico en H_2, la producción de radicales H es considerablemente alta, y al alcanzar la superficie, ocurre un proceso de ataque químico (chemical etching) capaz de remover el a-C:H y el grafito a una velocidad más alta que al diamante. Esto da como resultado una película de

diamante. El proceso descrito anteriormente se ilustra en la figura 9. Durante los experimentos, la temperatura se mantuvo constante a 850 °C y fue monitoreada con un termopar colocado sobre el clip que sujeta las muestras (ver figura 7). La presión parcial del gas CH_4/H_2 se varió en el rango 10-200 torr.

Diferentes películas de diamante se crecieron primeramente sobre sustratos de x-Si rayados con pasta de partículas de diamante con el objeto de optimizar los parámetros experimentales en el sistema HF-CVD. Al inicio de nuestros experimentos sólo se obtuvieron películas policristalinas de carburo de tungsteno (ver sección de resultados y discusión) debido a que se utilizaba demasiada corriente a través del filamento (para calentar la muestra por radiación hasta 850 C) y se lograban evaporar átomos de tungsteno sobre los sustratos de silicio. El error fué corregido disminuyendo la corriente y para lograr una temperatura de sustrato de 850 C se utilizó un horno externo que calentaba la cámara de cuarzo. Una vez encontrados las mejores condiciones experimentales se depositaron películas de diamante en sustratos de μc-SiC:H/x-Si. En la tabla IV se muestra la variación de los parámetros experimentales utilizados durante todos los experimentos. La mayoría de estas condiciones experimentales tales como la presión, la temperatura, flujo de gases, etc., se tomaron de la literatura *(Glass, 1991)* y la calibración óptima de

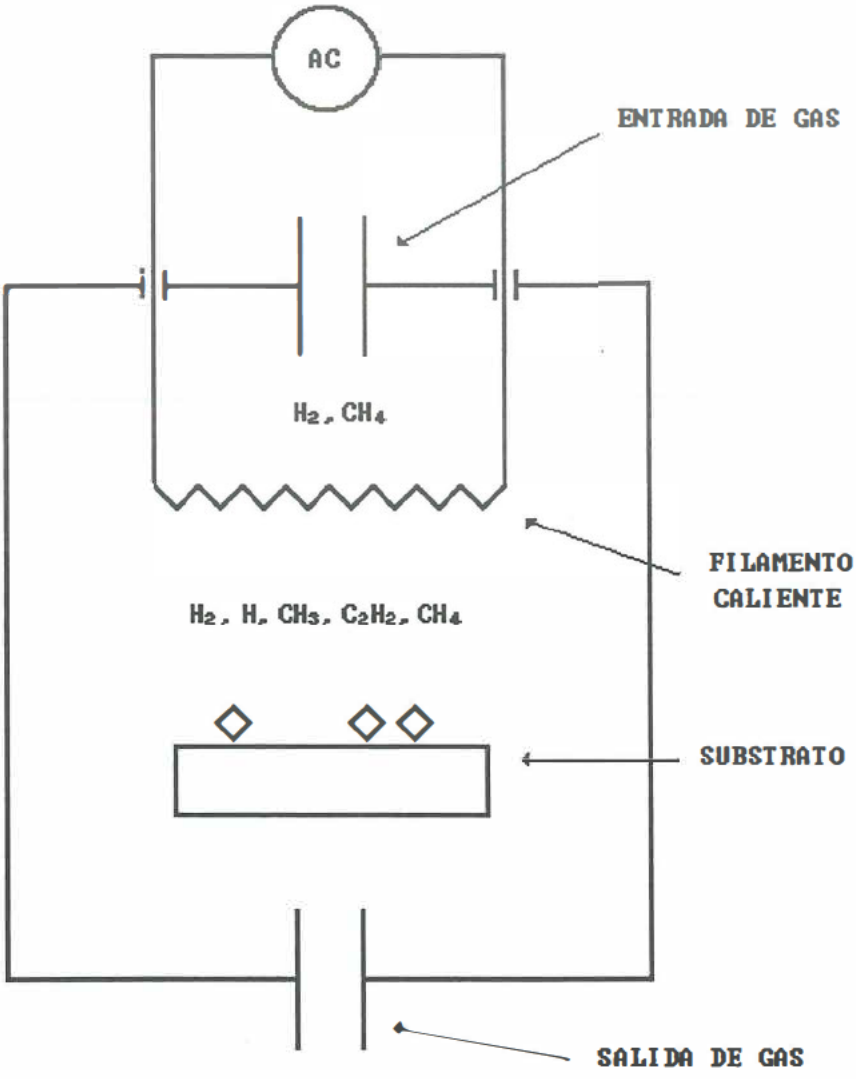


FIGURA 9 . Diagrama de descomposicion de gases en el sistema HF-CUD

nuestro equipo no se varió fuera de los intervalos reportados.

TABLA IV. Condiciones de crecimiento y parámetros de reacción del sistema HF-CVD.

Sustrato	μc-SiC:H/x-Si
Espesor μc-SiC	5-40 nm
Presión Total Gas	10-200 Torr
Temperatura Sustrato	850 °C
Gas Reactivo	1% CH_4 en H_2
Flujo Gas Reactivo	5-200 sccm
Distancia Filamento-Sustrato	1-5 mm

II.2 ANALISIS Y CARACTERIZACION DE LAS PELICULAS DE DIAMANTE.

II.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido.

La Microscopía Electrónica de Barrido es una técnica experimental utilizada para analizar la topografía superficial de los sólidos con una alta resolución espacial *(Gerhard et al., 1982; Goodhew y Humpreys, 1988)*.

En la figura 10 se muestra un diagrama esquemático de las componentes principales de un microscopio de

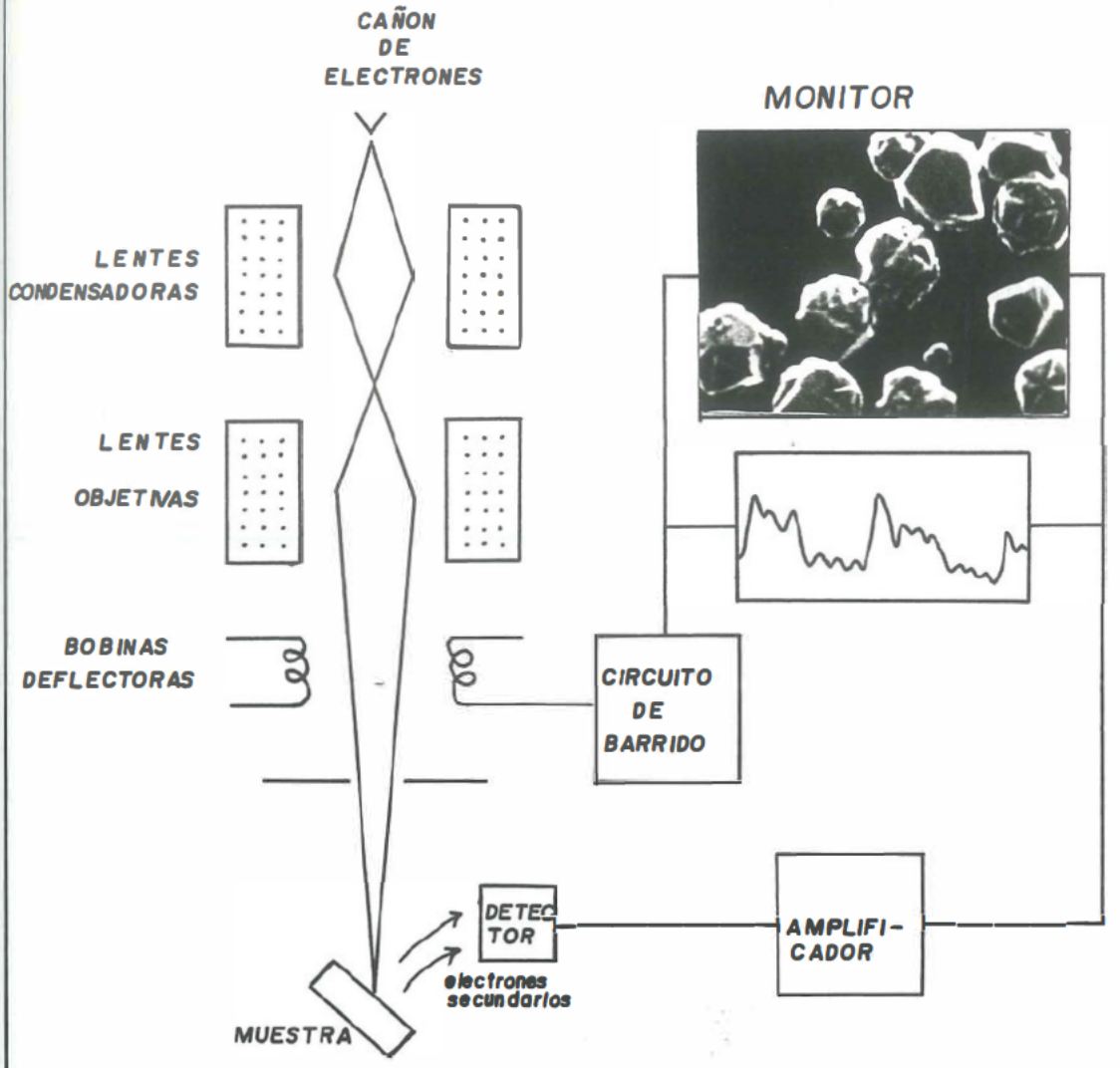


FIGURA 9 . Esquema Microscopio Electrónico de Barrido.

BIBLIOTECA
CICESE

barrido electrónico. Un filamento caliente, generalmente de tungsteno, a una temperatura de ~2500 C emite electrones por emisión termiónica y éstos se aceleran para generar un haz electrónico a través de una diferencia de potencial de decenas de kilovoltios. Dos o tres lentes condensadoras (electromagnéticas) se utilizan para concentrar los electrones hasta un diámetro mínimo que varía entre 2 y 10 nm. El haz electrónico se barre sobre la superficie de la muestra mediante bobinas de barrido (mostrados en el diagrama) y se utiliza un detector para registrar el número de electrones secundarios de baja energía (< 50 eV) que provienen de la superficie del material bajo análisis. La información (corriente) que proviene de la muestra se amplifica y simultáneamente se sincroniza con el barrido de la pantalla de un tubo de rayos catódicos para generar la imagen de la superficie.

Las micrografías de las películas delgadas de diamante fueron tomadas utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV con una corriente de emisión de 1μA.

II.2.2 Espectroscopía de Electrones Auger.

La espectroscopía de electrones Auger es una técnica experimental de análisis de sólidos que proporciona información de la constitución química de la superficie

de un material, de una manera relativamente fácil y directa *(Feldman, 1986)*. Los datos son fácilmente interpretables (al menos cualitativamente) y debido a que ésta técnica utiliza un haz electrónico con un diámetro mucho menor que el que se utiliza en otras técnicas (<1μm), la espectroscopía Auger es capaz de detectar cambios en la composición química de la superficie de un material a nivel microscópico. La espectroscopía Auger se ha convertido en una de las herramientas más importantes en el área de Ciencia de Materiales, especialmente en superficies e interfases.

El experimento consiste en excitar los estados electrónicos de los átomos de la superficie del material bajo análisis mediante un haz de electrones con una energía cinética del orden de varios KeV. Después de la excitación, se da un proceso natural de desexcitación en el cual se intercambian electrones entre niveles de energía. Como producto de esta promoción, se emiten electrones secundarios con una energía característica del átomo donde ocurrió la transición. Los electrones secundarios surgen de una transición no radiativa llamada proceso Auger en honor del científico francés Pierre Auger que explicó por primera vez el fenómeno en 1929 *(Feldman, 1986)*. En la transición, el átomo queda en un estado final doblemente ionizado con dos vacancias (huecos electrónicos) en un mismo nivel o subnivel.

Para ejemplificar el proceso Auger utilizaremos el esquema mostrado en la figura 11. Si una vacancia ocurre

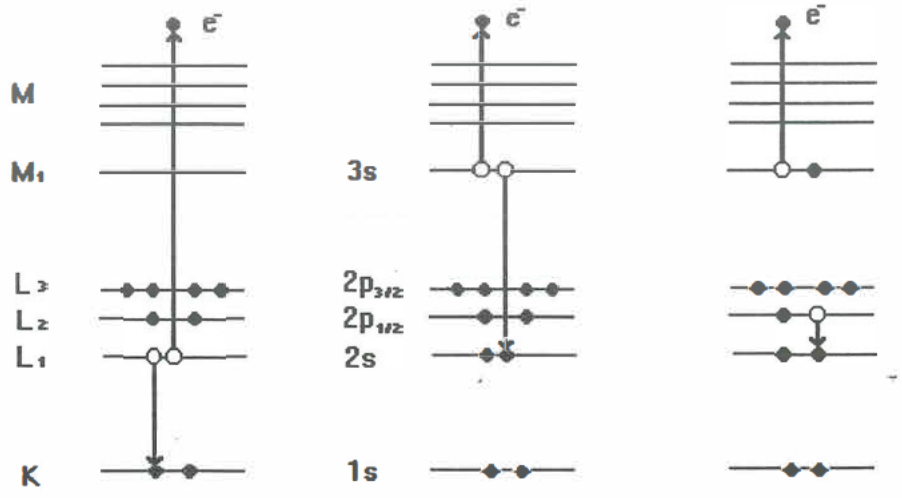


Figura 11. Diagrama esquemático de varios procesos de desexcitación. La transición Auger KL1L1 corresponde un hueco inicial K, el cual es ocupado con un electron L1 y simultáneamente otro electrón L1 es expulsado al vacío. La transición Auger L1M1M1 es el proceso correspondiente a una vacancia inicial 2s. La transición Coster-Kronig L1L2M1 contiene un hueco inicial L1, el cual es ocupado con un electrón del mismo nivel (pero diferente subnivel L)(Feldman, 1986).

en el nivel K, el átomo cambia a un estado de mínima energía transfiriendo un electrón del subnivel L a la capa K. La energía que se libera en la transición se absorbe por otro electrón del mismo subnivel. Enseguida, éste electrón se emite al vacío con una energía cinética final dada por $E_K-E_{L1}-E_{L1}$. El proceso descrito es llamado transición Auger KLL en términos generales, y más específicamente se denota como KL_1L_1.

Si ahora, la vacancia ocurre en el nivel L pueden ocurrir transiciones Auger en las cuales un electrón del nivel M_1 pasa a ocupar el hueco producido, cediendo la energía liberada a otro electrón del mismo nivel. Ahora el electrón emitido proviene de una transición Auger $L_1M_1M_1$. Debido a que las interacciones electrón-electrón son muy fuertes entre electrones cuyas órbitas están muy cercanas, las transiciones más probables son del tipo KLL y LMM.

Por medio de la espectroscopía Auger es posible también obtener información acerca del estado químico de los elementos presentes en la superficie de un sólido. Los electrones Auger provenientes del material se generan entre niveles localizados en la banda de valencia, y la distribución de estados electrónicos (densidad de estados) en la banda de valencia cambia con el enlace químico de los elementos *(Lurie y Wilson, 1977)*.

En la figura 12, se muestra un diagrama de las transiciones de desexcitación Auger KV_1V_1 y KV_2V_2 del diamante, que aparecen, respectivamente, a las energías

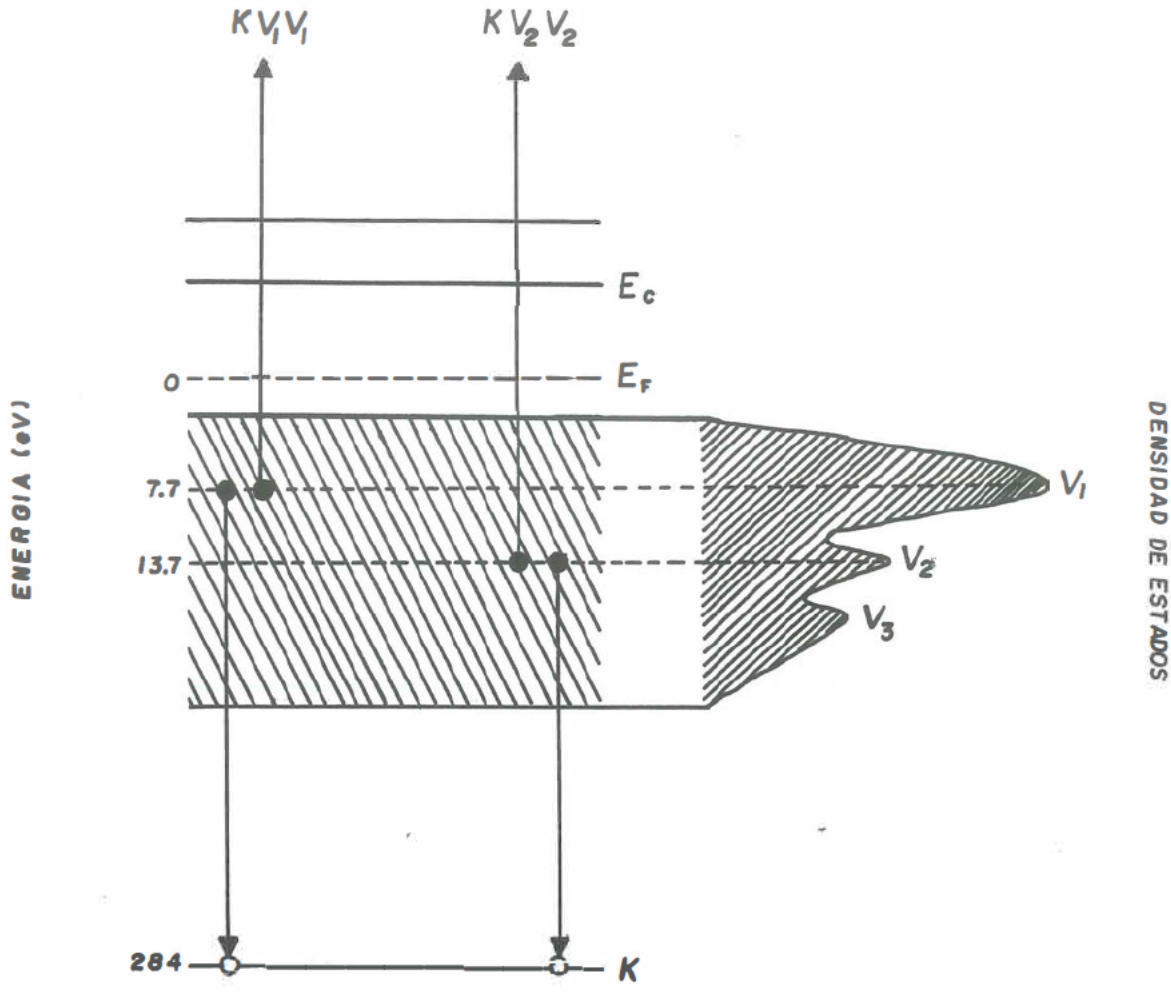


FIGURA 12. Diagrama de las transiciones Auger del diamante. La transición KV_1V_1 aparece en 268 eV y la transición KV_2V_2 corresponde a la energía 256 eV.

268 eV, y 256 eV, en el espectro Auger correspondiente (ver sección de resultados experimentales y discusión). V_1 y V_2 están localizados en posiciones de máximos en la densidad de estados en la banda de valencia.

En el proceso Auger participan tres electrones por lo tanto los átomos de hidrógeno y helio no presentan este tipo de transiciones. Los picos Auger en el espectro de energía son característicos del átomo donde se originan debido a que cada elemento químico tiene distribuídos sus electrones en niveles y subniveles de energía distintos.

Un equipo diseñado para realizar análisis Auger consiste básicamente de una cámara de ultra-alto vacío (UHV), un cañón de electrones, un analizador de energía, un detector de electrones y un cañón de iones de argón (figura 13). Para mayor detalle acerca de la espectroscopía Auger vease, por ejemplo, las referencias *(Palmberg et al., 1976)* , *(Gerhard y Kuppers, 1982)* y *(Feldman, 1986)*.

El análisis Auger de las muestras de diamante se llevó a cabo en un sistema Auger PERKIN-ELMER modelo PHI-595 con un vacío de 2 X 10^{-10} Torr. Para colectar los espectros Auger de las películas de diamante se utilizó un haz de electrones incidente de 3 keV y 200 nA.

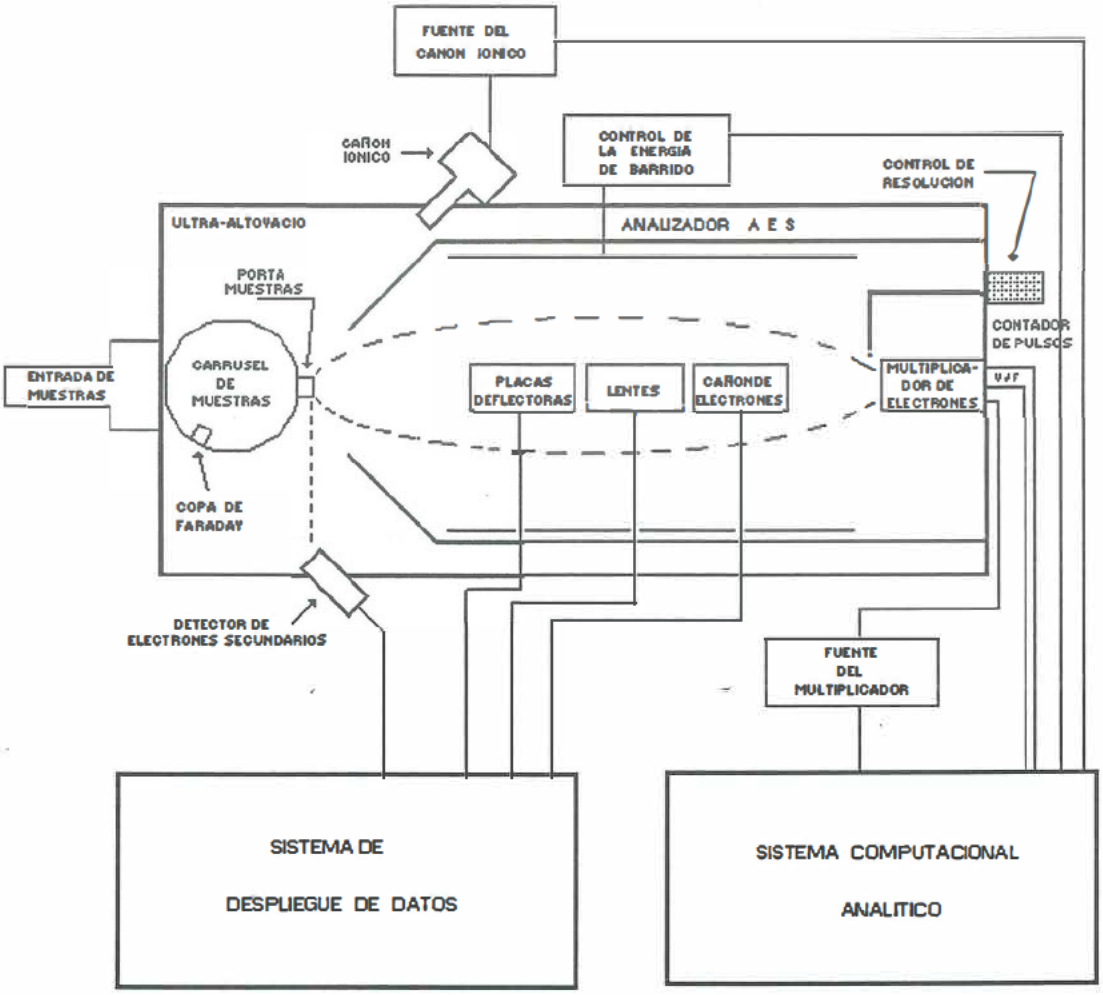


Figura 13. Diagrama esquemático del microscopio de Barrido Auger SAM-SEM, Modelo PHI-595. (Palmberg et al, 1976).

II.2.3 Espectroscopía de Pérdidas de Energía de Electrones.

La Espectroscopía de Pérdidas de Energía de Electrones (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) es una técnica que estudia la interacción de un haz de electrones con las oscilaciones del plasma electrónico de un sólido. Las oscilaciones del plasma en un material son excitaciones colectivas del gas de electrones de conducción (metal), o de los electrones de la banda de valencia si se trata de un dieléctrico *(Kittel, 1976)*. El experimento consiste básicamente en dirigir un haz electrónico monoenergético hacia la superficie del sustrato y analizar el espectro de energía de los electrones reflejados ó retrodispersados. Durante el proceso, parte de los electrones incidentes interaccionan con los estados electrónicos del sólido y pierden una cantidad discreta de energía después de la reflexión *(Bell A.T. y Hair M.L., 1979)*, *(Ibach H.. y Mills D.L., 1982)*. Algunas de estas interacciones corresponden a plasmones, que son cantidades discretas de energía (cuantos) asociadas con las oscilaciones del plasma electrónico.

Si la energía del haz electrónico incidente es Ei y la frecuencia del plasma es ω_p, entonces los electrones son reflejados con una energía característica dada por la siguiente relación:

$$E_r = E_i - h\omega_p \qquad (6)$$

ω_p es la frecuencia de oscilación del plasma en el modelo de electrones libres y está relacionada con la densidad electrónica n del material por la expresión (7):

$$\omega_p = (4\pi n/m)^{1/2}\, e \qquad (7)$$

donde m y e son, la masa y la carga del electrón, respectivamente *(Kittel Ch., 1976)*. Considerando cuatro electrones de valencia por átomo para el diamante, se obtiene una energía del plasmón de volumen de 31.3 eV. En la misma aproximación, la energía del plasmón de superficie *(Kittel Ch., 1976)* está dada por la ecuación 8 de la siguiente manera:

$$E_s = h\omega_p/(2)^{1/2} = 23 \text{ eV} \qquad (8)$$

En un espectro de Pérdidas de Energía se distinguen dos regiones importantes. La primera región proviene de aquellos electrones (la mayor parte) que experimentan dispersión inelástica despreciable, los cuales contribuyen al pico de cero pérdidas o elástico. La segunda región se forma por los electrones que han perdido energía en el rango de 5-50 eV. Pueden haber varios picos de pérdidas asociadas con plasmones; el primero es precisamente el de pérdida de energía menor y corresponde a aquellos electrones que han excitado un

plasmón al interaccionar con la muestra. Un segundo pico proviene de electrones que han excitado dos plasmones, y en general, la energía del haz incidente se reduce en cantidades discretas que son múltiplos enteros de $\hbar\omega$. Se observan también, en ese mismo intervalo de energía, pérdidas por transiciones de banda (interbanda y por ionización de niveles cercanos a la banda de valencia.

Los espectros de pérdidas de energía de electrones de las películas de diamante fueron colectados en el espectrómetro Auger Perkin-Elmer PHI-595 utilizando un haz monoenergético de electrones de 1000 eV y 500 nA.

II.2.4 Espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es una técnica de análisis de propiedades químicas de materiales. El principio de ésta técnica se basa en un fenómeno conocido como dispersión Raman y fue descubierto por primera vez en 1928 por el físico indú C.V. Raman.

El efecto Raman se presenta cuando un haz de luz monocromática incide sobre la superficie de un material. Si se analiza la frecuencia de la radiación dispersada o reflejada (inelásticamente), se observa que ésta cambia debido a un intercambio de energía entre los fotones que inciden y los estados vibracionales de los átomos o moléculas en la superficie del sólido. Este cambio en energía se refleja en variaciones de la longitud de onda

del fotón incidente. Debido a que la energía total del sistema se conserva durante el proceso de dispersión Raman, la energía perdida (o ganada) por el fotón es estrictamente igual a un cambio en la energía vibracional de los átomos o moléculas excitados por el haz de luz. Si se analiza con suficiente resolución la cantidad de energía que se pierde, o que se gana, es posible observar los niveles de energía vibracional de los elementos presentes en el material.

La espectroscopía Raman es una técnica que utiliza, como fuente de excitación, una fuente de luz monocromática mucho más energética (λ=0.5145 μm) que, por ejemplo, la radiación infrarroja (λ=1 μm). En un experimento Raman, se observa dispersión elástica e inelástica del haz de luz que incide sobre la muestra. En el caso de dispersión inelástica (dispersión de Rayleigh), la molécula se excita a un estado virtual, que se relaja a su estado vibracional inicial, reemitiendo un fotón a la misma frecuencia que la radiación incidente. En este caso, se dice que la molécula o el átomo no absorbe energía.

Sólamente una pequeña fracción de los átomos del sustrato sufren dispersión inelástica (dispersión Raman). En la dispersión Raman, la molécula o el átomo excitado se relaja a un nivel de vibración diferente al original. Por lo tanto la energía de los fotones dispersados inelásticamente es diferente a la de la luz incidente. En un espectro Raman, la diferencia de energía entre la

radiación incidente y la luz dispersada aparece como un cambio en sus respectivas frecuencias, υ y υ'. Estas dos frecuencias, υ y υ', están relacionadas con la energía vibracional de los átomos del sustrato mediante la ecuación 9 de la siguiente manera:

$$h\upsilon = h\upsilon' + \Delta E_{vibracion} \qquad (9)$$

El haz de luz monocromático se caracteriza por su longitud de onda λ, su potencia y su polarización. Es común utilizar la longitud de onda en términos de unidades de frecuencia o de número de onda. Estas cantidades están relacionadas por la expresión 10:

$$\nu = c/\lambda \quad \text{(en hertz)} \qquad (10)$$

donde ν es la frecuencia y c es la velocidad de la luz. Por otro lado estas cantidades están relacionadas con la energía mediante la igualdad 11.

$$E = h\upsilon \qquad (11)$$

donde h es la constante de Planck.

Es importante notar que en los experimentos Raman, el estado vibracional final de la molécula puede ser mayor o menor que el estado de vibración original. En el

caso en que el estado vibracional es menor en energía que el original, el fotón dispersado exhibirá una frecuencia mayor que la radiación incidente. Las bandas Raman de este tipo se denominan líneas anti-Stokes. Contrariamente, cuando la molécula absorve energía del fotón incidente, las bandas Raman se conocen como líneas Stokes. Debido a que los átomos o moléculas tienen un estado vibracional base (v=0) a temperatura ambiente, las líneas Stokes exhiben una intensidad Raman mayor que las líneas anti-Stokes, ya que provienen de un estado vibracional más alto (v=1) (ver figura 14). Debido a esto, las líneas Stokes se utilizan más en la caracterización de materiales *(Solin y Ramdas, 1970; Glass y Nemanich, 1991)*.

El proceso de dispersión Raman involucra un haz de luz monoenergética que se dispersa debido a excitaciones vibracionales en la muestra que se analiza. Un esquema de las partes principales de un espectrómetro Raman se muestra en la figura 15.

El análisis Raman de las películas policristalinas de diamante obtenidas en este trabajo se realizó con un espectrómetro Raman *Jobin-Yvon* modelo *U-3000*. En el experimento se utilizó, como excitación, un haz de luz monocromática proveniente de un láser de iones de argón. Aproximadamente 50 mW de potencia de radiación láser de λ=488 nm se enfocó a un punto de pocas micras de diámetro para producir transiciones Raman en la superficie de las muestras de diamante. La dispersión Raman fue detectada

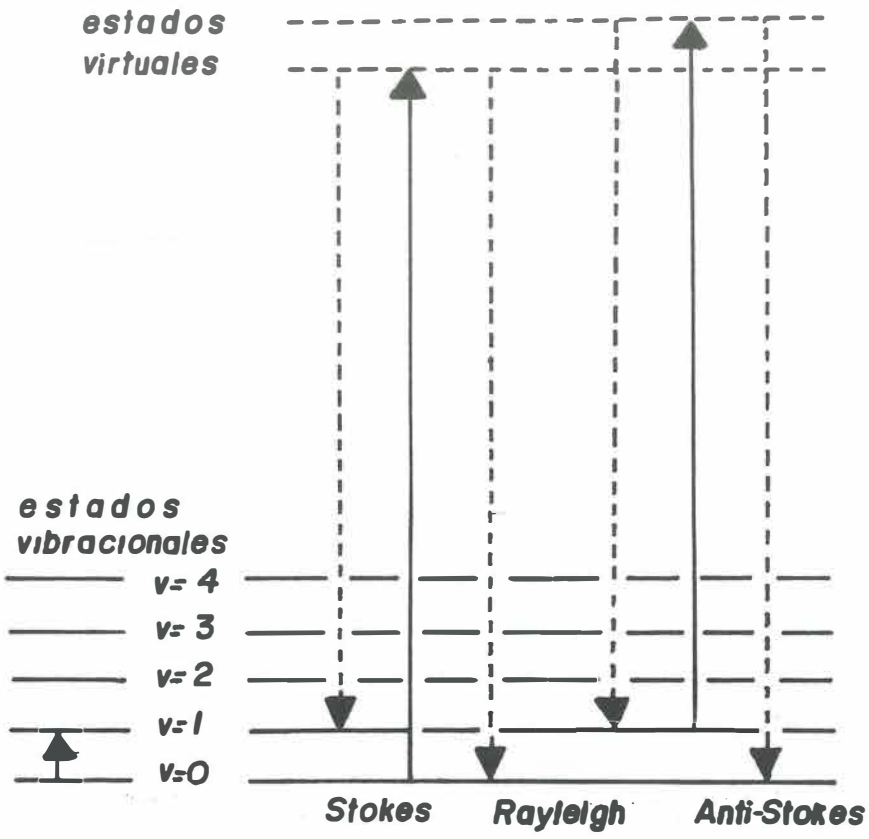


FIGURA 14. Niveles de energía involucrados en las transiciones Raman.

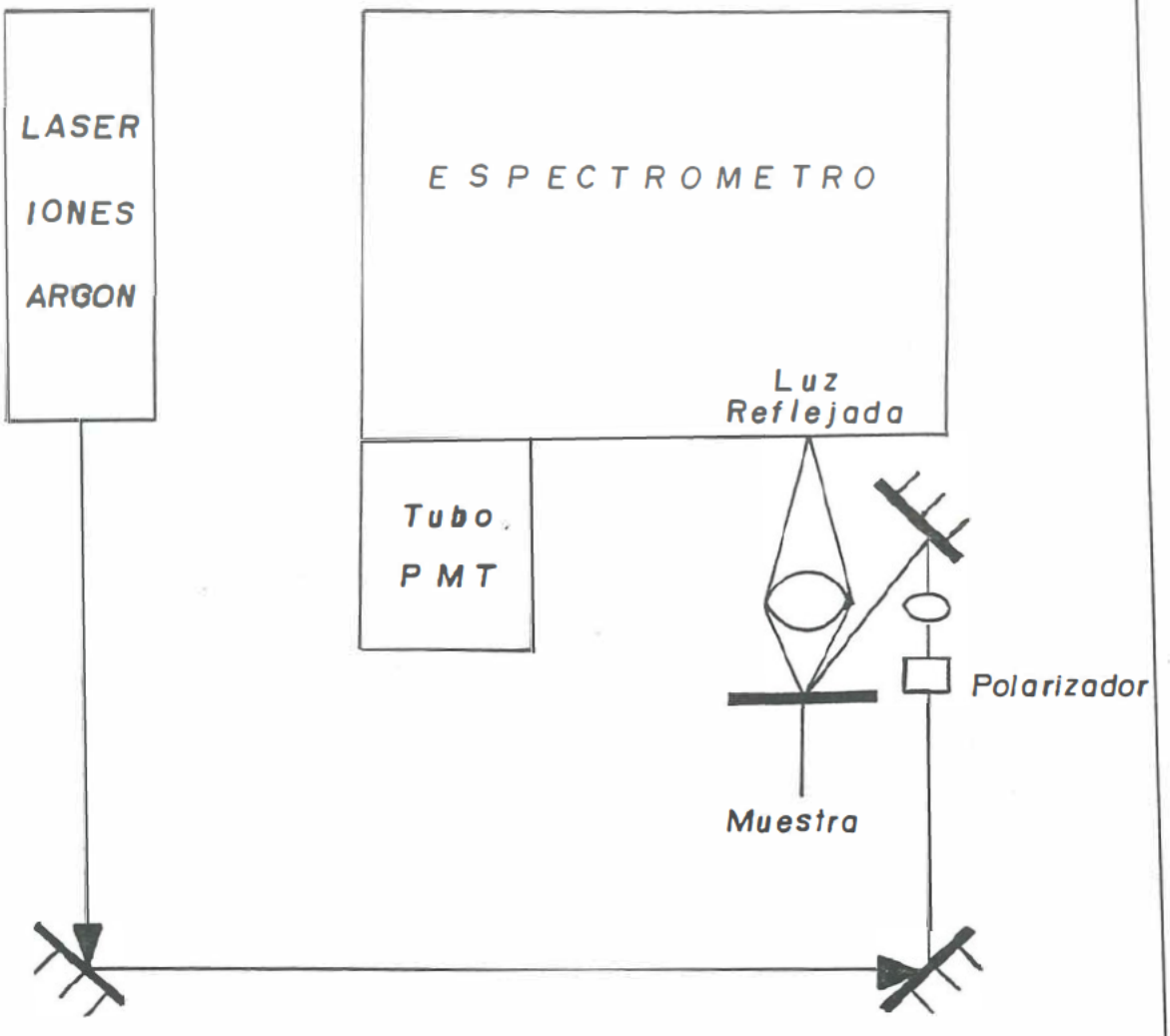


FIGURA 15 . Diagrama Espectrometro RAMAN .

mediante un arreglo multicanal de diodos con una rejilla en el pre-monocromador de 0.5 mm de ancho y otra rejilla similar en el monocromador, y se analizó promediando 50 veces con un tiempo de integración de 5 segundos cada una.

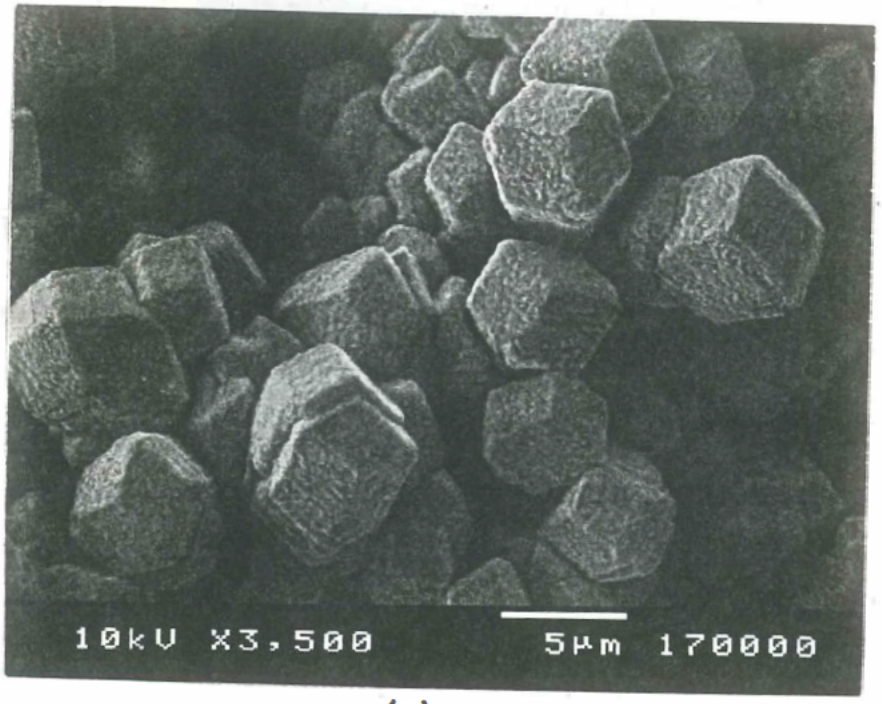
II.2.5 Difracción de Rayos-X.

La cristalinidad de las películas de diamante fué verificada también mediante difracción de Rayos-X. Los patrones de difracción se obtuvieron con un difractómetro General Electric modelo GE-XRD-6 operado a 40 kV y 20 mA de corriente para excitar la línea K-α (λ=1.5418 A) del cobre. El barrido se realizo en el rango 0-2θ.

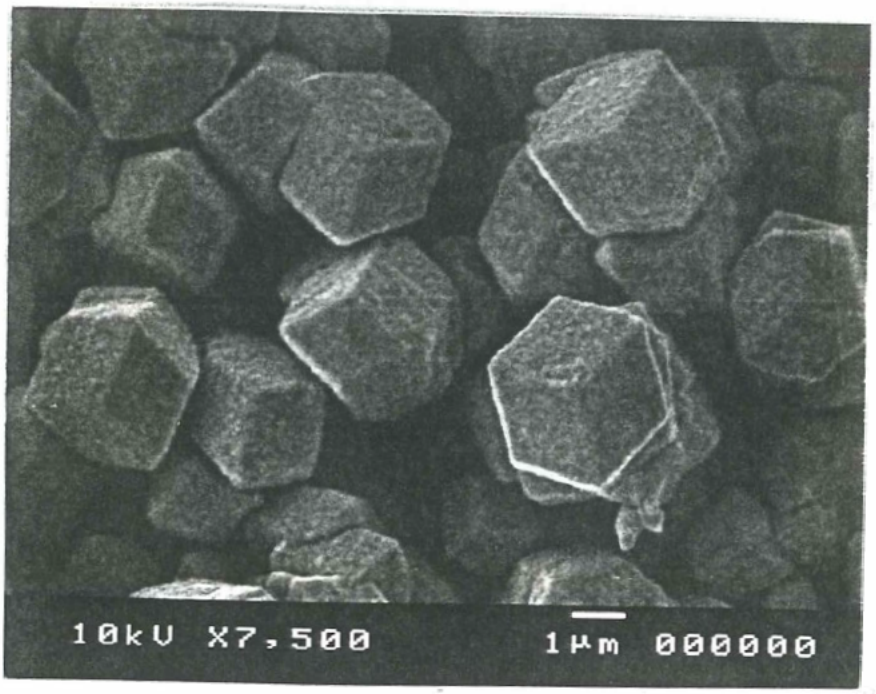
III. RESULTADOS Y DISCUSION

Como se indicó en la sección II.1.2, las primeras películas obtenidas en nuestros experimentos fueron depósitos de carburo de tungsteno (WC) debido a la alta densidad de corriente a través del filamento. En las figuras 16(a) y 16(b) se muestran dos micrografías de electrones secundarios correspondientes a estas muestras. Su apariencia cristalina es similar a la de una película policristalina de diamante excepto que el tamaño de grano es mayor. Un espectro Auger típico de las mismas películas se muestra en la figura 17, donde se pueden apreciar los picos Auger del C y del W. Además la figura muestra la presencia de contaminantes como el N y el O. Otros elementos presentes en el espectro son Si y SiO_2.

En la figura 18 se muestran micrografías SEM representativas de películas delgadas de diamante policristalino. Las fotografías se obtuvieron en el microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-5300) con un voltaje de aceleración de 20 kV y una corriente de 100 nA. En las figuras 18 (a) y 18(b) se pueden observar los depósitos iniciales de partículas de diamante crecidas, durante un tiempo de reacción de 2 horas, con la técnica de Depósito por Vapor Químico de Filamento Caliente (HF-CVD) sobre sustratos de x-Si (rayado con pasta de diamante) y sobre μc-SiC:H/x-Si (lisos), respectivamente. Se puede observar que en ambos sustratos la densidad de partículas que inician su crecimiento es

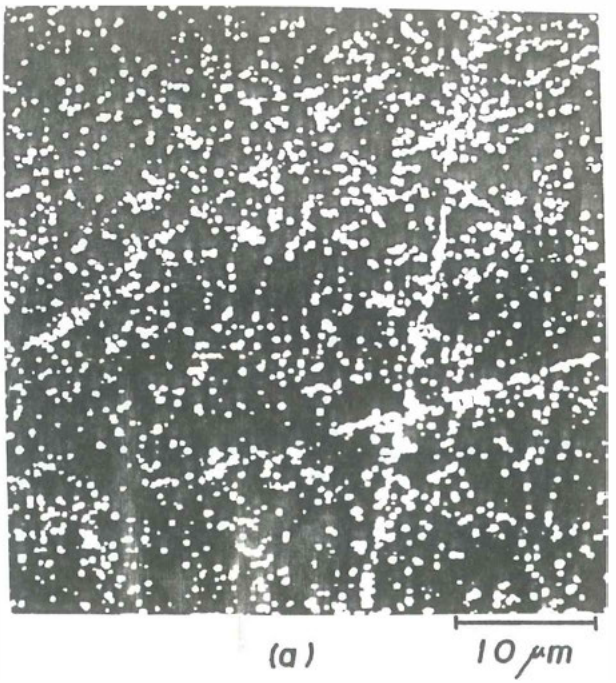


(a)

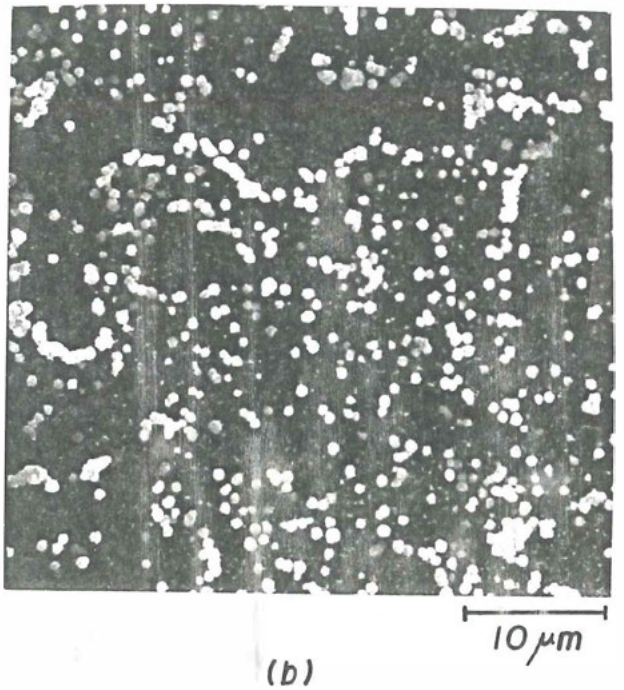


(b)

FIGURA 16. (a) y (b) Micrografías SEM de dos películas de carburo de tungsteno



(a)



(b)

FIGURAS 18. (a) Micrografía SEM de diamante/silicio (2 h depósito).
(b) Micragrafía SEM diamante/μc-SiC/x-Si (2 h depósito).

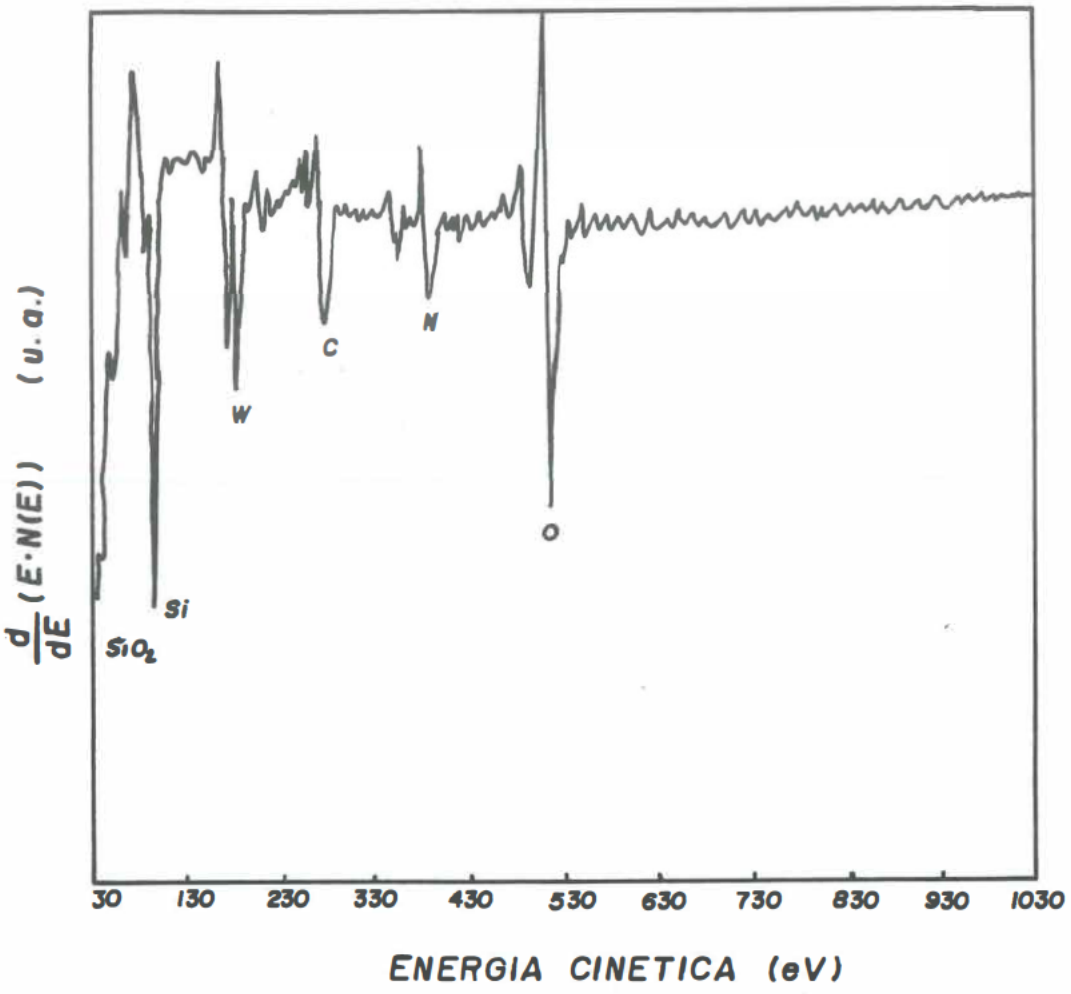
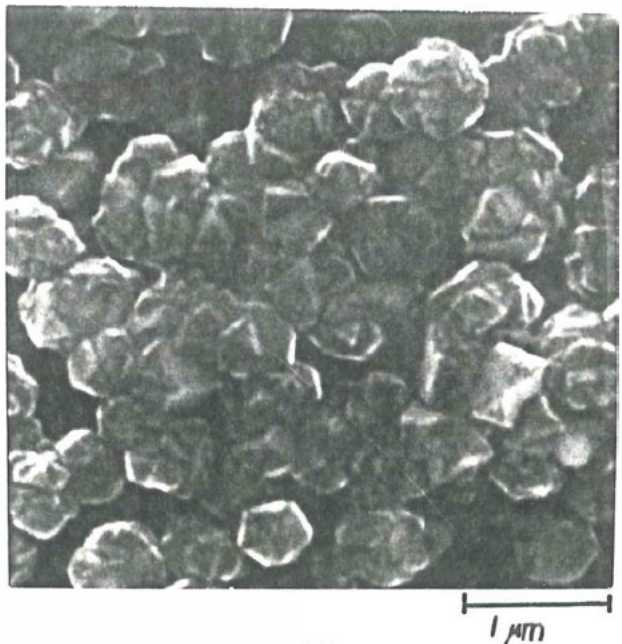


FIGURA 17. Espectro Auger tomado sobre la muestra ilustrada en Fig. 16 .

aproximadamente la misma. En ambos casos se forman partículas de diferentes tamaños, lo cual indica que la nucleación no ocurre al mismo tiempo en todos los puntos de la superficie del sustrato. Las partículas de diamante tienden a crecer más rápido a lo largo de las rayas producidas durante el pulido mecánico con la pasta de diamante. Aparentemente, estas rayas son una ayuda para iniciar más rápido el crecimiento de partículas, pero puede observarse que el depósito se inicia también sobre regiones no rayadas de la superficie del sustrato de x-Si. Esto es consistente con el conocimiento de que los centros de nucleación para la formación de cristales se puede asociar con defectos en la superficie, que pueden ser, en este caso, las rayas producidas con el pulido mecánico o defectos superficiales como dislocaciones. De la figura 18(b) puede notarse que, con la ayuda de la película delgada de μc-SiC:H (buffer), varias partículas de diamante de diferentes tamaños cristalizan uniformemente sobre la superficie de los sustratos lisos de silicio monocristalino, es decir, sin emplear el proceso de rayado con pasta de diamante. La figuras 18(c) y 18 (d) corresponden a películas policristalinas de diamante depositadas, durante 10 horas de tiempo de reacción, sobre sustratos de x-Si y μc-SiC:H/x-Si, respectivamente. Puede verse que en este caso el diamante forma una película uniforme sobre la superficie de ambos tipos de sustratos.

(c)



(d)

FIGURA 18. (c) Micrografía SEM diamante/x-Si (10 h depósito).

(d) Micrografía SEM diamante/ c-SiC/x-Si (10 h depósito)

La interfase -entre un sustrato de silicio monocristalino y una película policristalina de diamante ha sido estudiada por varios investigadores. Los análisis microscópicos detallados que se han efectuado revelan la formación de una pequeña capa de carburo de silicio (SiC) en la interfase silicio/diamante *(Williams et al., 1990; Zhenwu et al., 1991; Lee Y.H. et al., 1990; Wolter S.D. et al., 1993; Stoner et al., 1993)*. El carburo de silicio (SiC) puede crecer en dos formas cristalinas básicas, la cúbica y la hexagonal. La forma cúbica llamada ß-SiC (carburo de silicio tipo β) puede formarse al reaccionar silicio y carbón a temperaturas abajo de 2000 °C. La hexagonal (con seis variaciones de su estructura básica) se forma en el intervalo de temperatura de 2400 a 2600 °C (Gilman, 1963). Un diagrama de fase de Temperatura-Composición para el carburo de silicio se muestra en la figura 19. Las únicas fases que ocurren en el sistema binario son silicio, carburo de silicio y grafito. En nuestros experimentos la temperatura utilizada para crecer la película de carburo de silicio microcristalino (μc-SiC) es de 300°C. Las películas delgadas de SiC que se forman al iniciarse el depósito de diamante y sus características y espesor dependen completamente de la preparación de la superficie del sustrato, del método y de las condiciones experimentales utilizadas durante el depósito. En algunos de los trabajos *(Zhenwu et al., 1991; Kweon et al., 1990)* se han detectado regiones puntuales de SiC en el centro de las

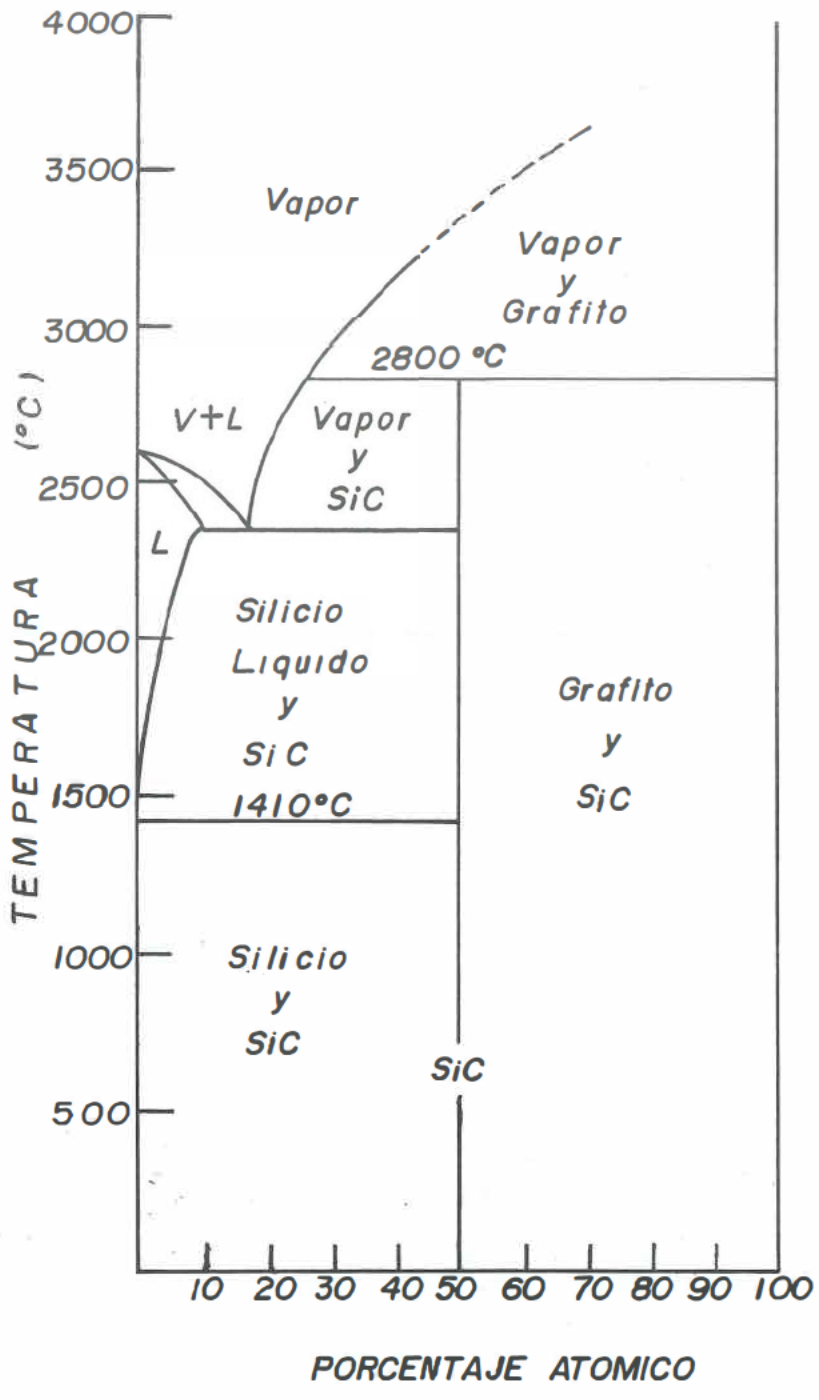


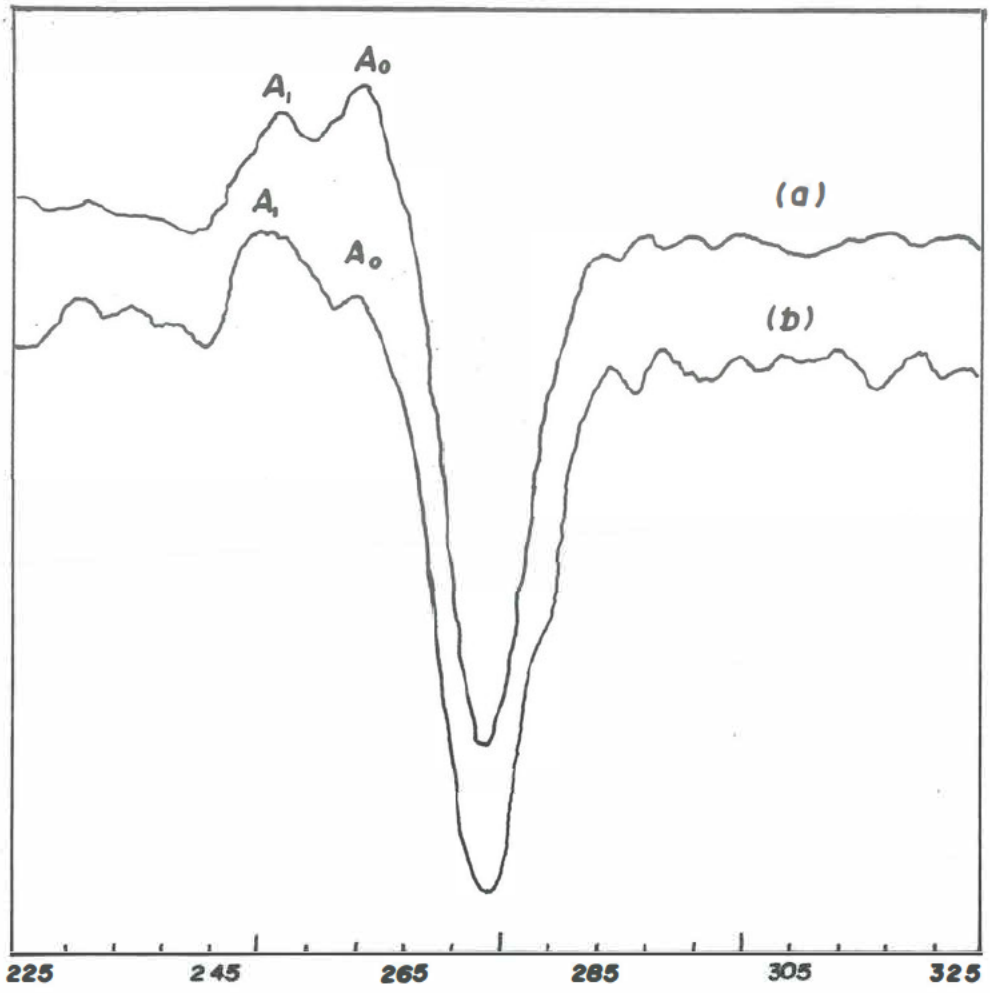
FIGURA 19. Diagrama de fase Temperatura-Composición del Carburo de Silicio (SiC).

-partículas de diamante al analizar la superficie de contacto de la película de diamante con un sustrato de silicio rayado con polvo de diamante. En estos trabajos se encuentra que las partículas de diamante cristalizan sobre una capa de SiC amorfo o microcristalino debido a algunos microcristales de SiC que se forman sobre el x-Si al inicio del experimento. La propiedad más importante del carburo de silicio microcristalino hidrogenado (μc-SiC:H) es que la mayor parte de su estructura es carburo de silicio amorfo (a-SiC:H), en la cuál están impregnados pequeños microcristales de silicio (x-Si) y de carburo de silicio cúbico (β-SiC) *(Hirata G.A. et al., 1991; Hamakawa Y. et al., 1990)*. Además, en otras investigaciones se ha encontrado que mediante un tratamiento térmico de muestras de a-SiC:H/x-Si a altas temperaturas (>700°C) se promueve la cristalización de ciertas regiones de la película de a-SiC:H sobre la superficie (lisa) del x-Si *(Yoshii et al., 1991; Chaker M. et al., 1992)*. Es de gran importancia notar que durante el crecimiento de películas de diamante, generalmente se utilizan temperaturas alrededor de 850°C. Por lo tanto, el proceso de calentamiento, en nuestros experimentos, ayuda a la formación de cristales de SiC en los sustratos de μc-SiC:H/x-Si, incrementando sustancialmente la densidad de centros de nucleación para el diamante.

De los resultados obtenidos en nuestros experimentos y por las razones anteriormente mencionadas, se puede

concluír que las partículas de diamante crecen sobre la superficie lisa de los sustratos de μc-SiC:H/x-Si debido a la película delgada de SiC microcristalino que proporciona centros de nucleación suficientes para dar como resultado una película uniforme de diamante. También, se concluye que la formación de una capa microcristalina de carburo de silicio (μc-SiC:H) en la interfase de la película de diamante con el silicio es una condición necesaria para iniciar el crecimiento de diamante sobre sustratos de silicio.

En la figura 20(a) se ilustra un espectro Auger correspondiente a una película de diamante evaporada sobre μc-SiC:H/x-Si a una temperatura de sustrato de 850°C. El pico Auger A_0 en la posición de 268 eV corresponde a una transición electrónica del tipo KV_1V_1 en el espectro de la densidad de estados mostrado en la figura 12, y el pico más débil A_1 proviene de transiciones Auger KV_2V_2 *(Lurie and Wilson, 1977)*. El espectro Auger del carbón amorfo se muestra en la figura 20(b) como referencia. En el espectro del diamante, figura 20(a), el pico A_1 es menos intenso que el pico A_0, mientras que en el carbón amorfo, el pico A_1 es mayor que el A_0. Estos resultados concuerdan exactamente con los obtenidos en otras investigaciones que identifican el diamante con la forma del pico en el espectro Auger correspondiente *(Glass J.T. y Nemanich R., 1991; Lurie P.G. y Wilson J.J., 1977; Pate B.B., 1986)*. Es conocido que los picos Auger para grafito y para carburos



URA 20. (a) Espectro Auger de una película de diamante /μc-SiC /x-Si .

(b) Espectro Auger de carbón amorfo.

diferentes *(Davis L.E., 1978)*.

Los espectros de pérdidas de energía de electrones, de las mismas muestras de la figura 20, se ilustran en la figura 21. La figura 21(a) corresponde a la película de diamante mientras que la figura 21(b) corresponde al carbón amorfo. El espectro de la película de diamante muestra un pico de pérdidas por plasmones a 35 eV similar al plasmon de volumen calculado para el diamante en el modelo de electrones libres *(Kittel Ch., 1976)*. Otros valores reportados varían entre 30 eV *(Roberts R.A. et al., 1967)* y 35 eV *(Sawabe A. y Inuzuka T., 1986; Fink J. et al., 1983)*. Las diferencias que existen entre éstos valores se atribuyen a un efecto de transiciones electrónicas entre bandas. El origen del pico que aparece en 23 eV para las películas depositadas (y para diamante natural, Sawabe A. y Inuzuka T., 1986) se debe a la presencia de carbón amorfo en la superficie de las muestras y a una contribución de pérdidas por plasmones de superficie. El espectro del carbón amorfo muestra un pico de pérdidas en 23 eV con una forma típica reportada en la literatura *(Sawabe A. y Inuzuka T., 1986)*.

Espectros típicos Raman de las películas de diamante depositadas sobre los sustratos μc-SiC:H/x-Si y para diamante natural se muestran en la figura 22(a), y 22(b), respectivamente. El pico intenso alrededor de 1332 cm^{-1} es característico de la banda Raman del diamante cristalino, mostrando la presencia de enlaces tipo sp^3. El pico ancho alrededor de 1500 cm^{-1} indica la formación

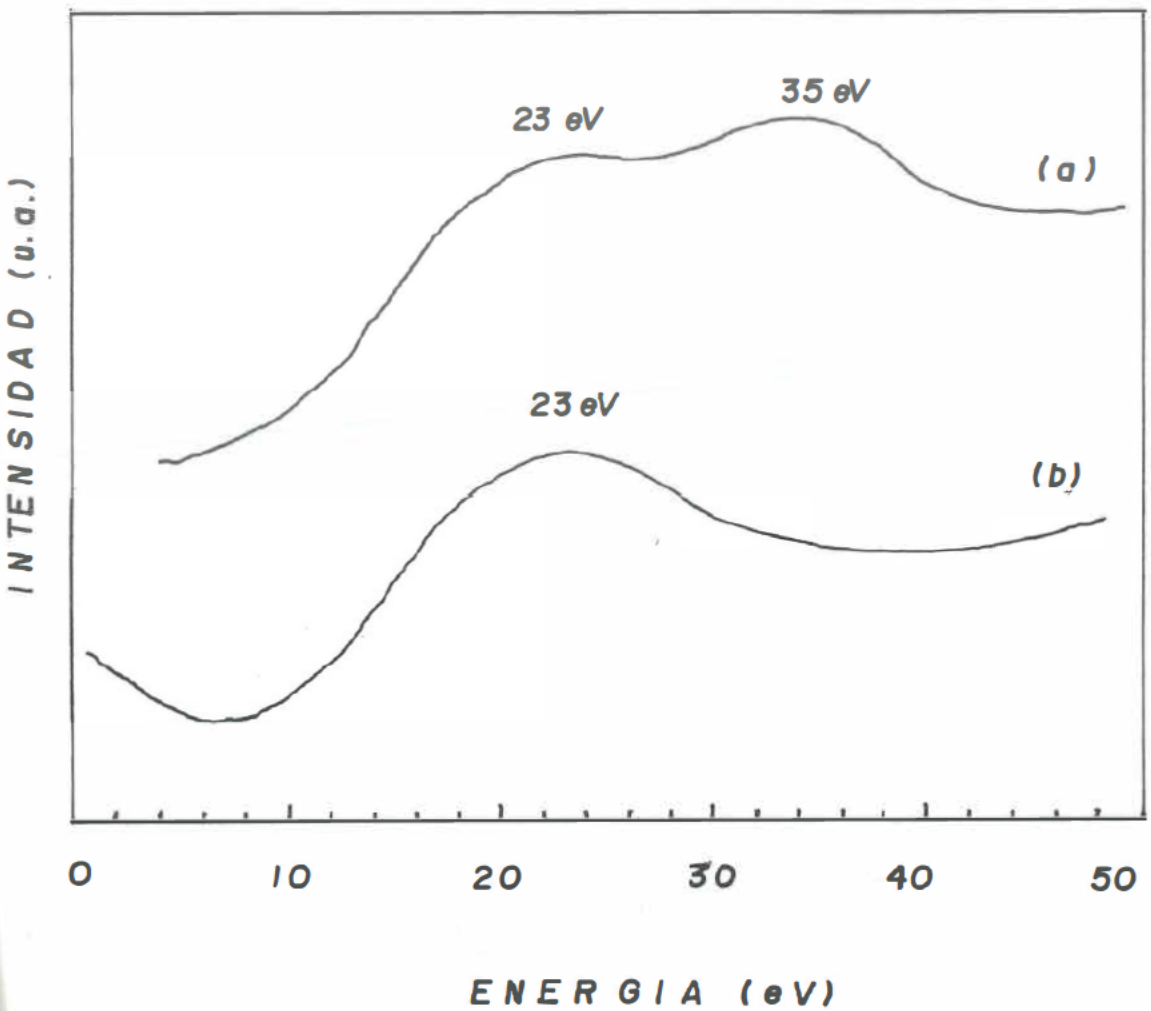


FIGURA 21.(a) Espectro de pérdidas de energía de diamante/μc SiC/x Si.

(b) Espectro de pérdida de energía de carbon amorfo.

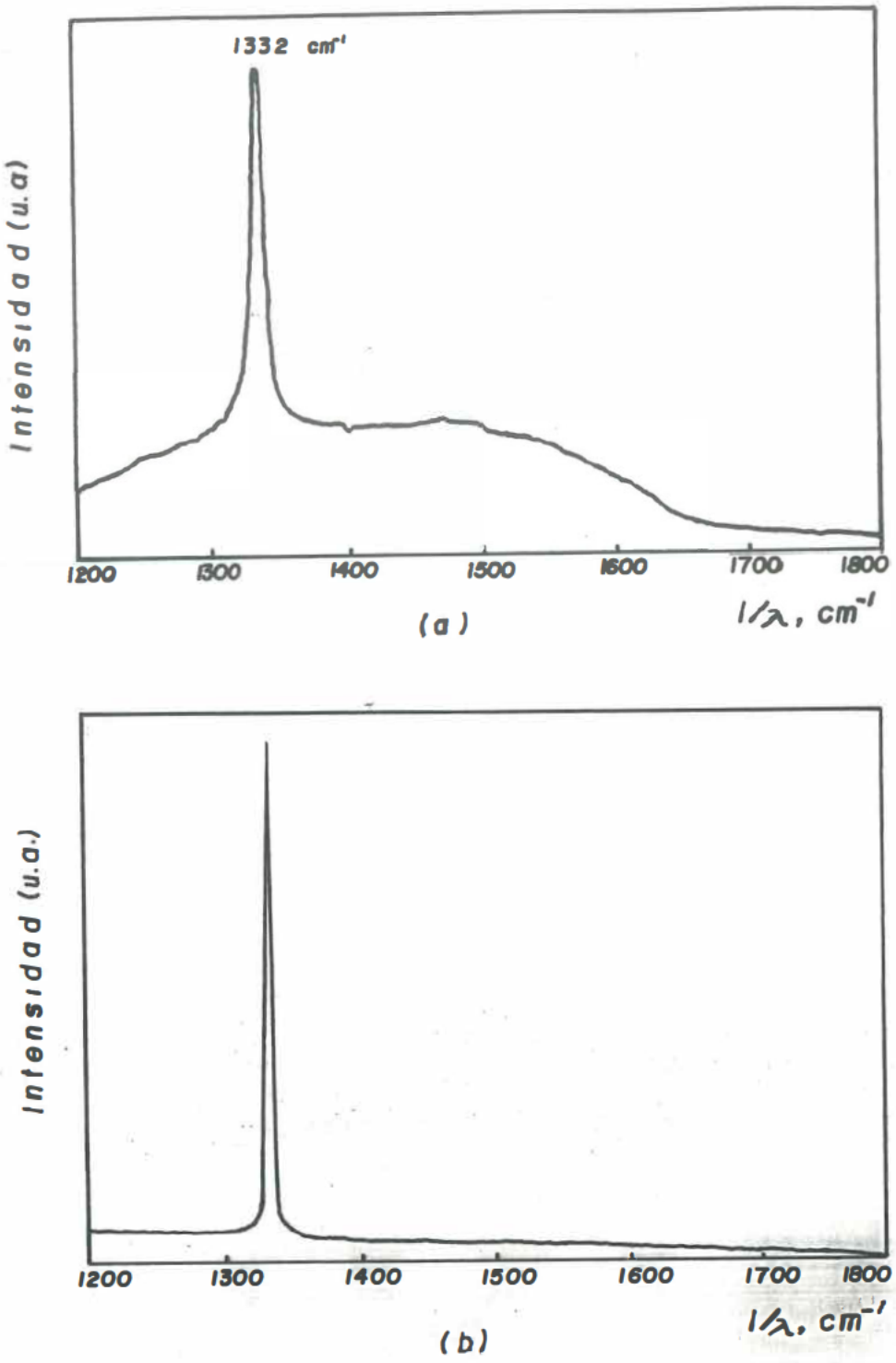


FIGURA 22. (a) Espectro Raman de una pelicula de diamante/μc-SiC/x-Si.
(b) Espectro Raman de diamante natural.

de carbón grafitizado o amorfo en la superficie de las películas *(Sharma et al., 1990; Knight D.S. y White W.B., 1989)*.

En la figura 23 se muestra un espectro de difracción de rayos-X obtenido de una película de diamante/μc-SiC/x-Si. En el espectro los picos de difracción con valores 2θ de aproximadamente 43.9°, 75.3° y 91.4° representan las contribuciones tres planos cristalográficos corespondientes al diamante, es decir los planos (111), (220) y (311) respectivamente. Estos resultados son consistentes con los valores de referencia reportados en la ASTM card 6-0675.

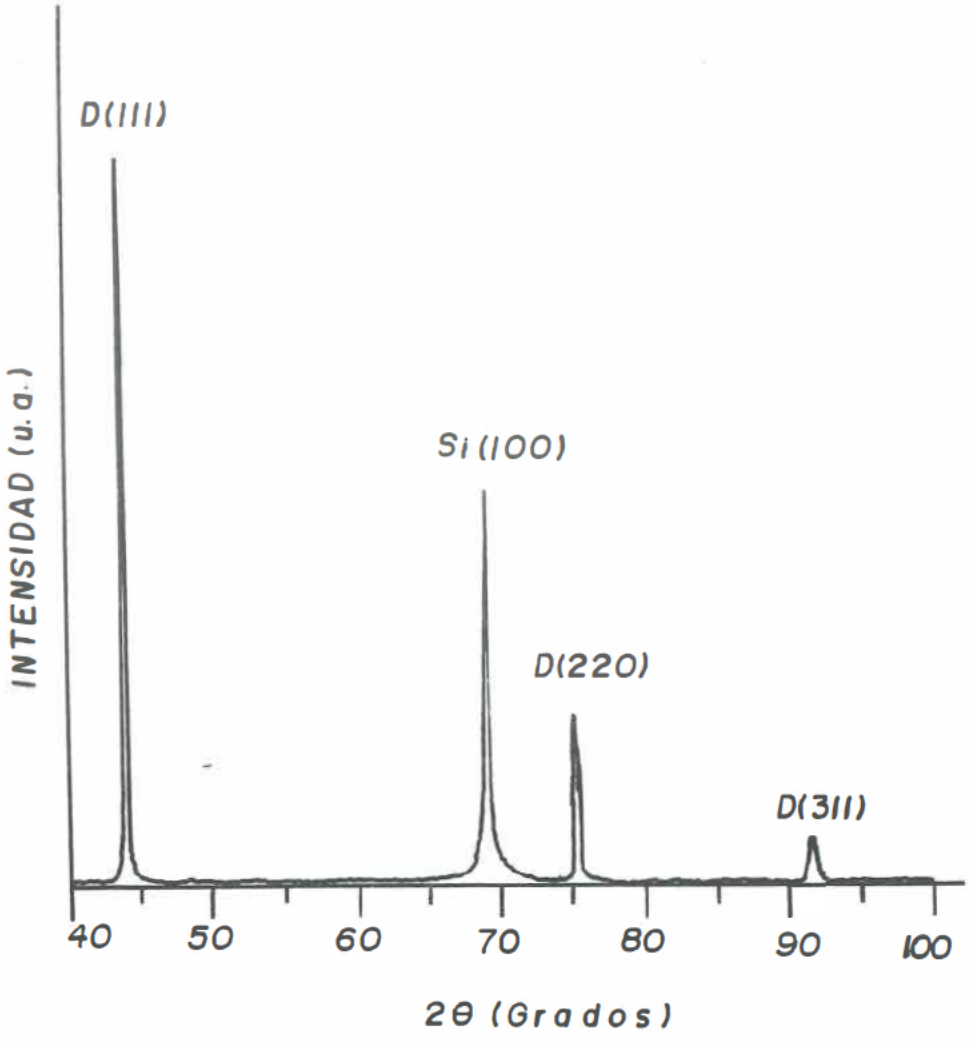


FIGURA 23. Patrón de difracción de rayos X de una película de diamante//c-SiC/c-Si.

IV. CONCLUSIONES

En ésta investigación se ha desarrollado un nuevo método para depositar películas policristalinas de diamante sobre sustratos pulidos a espejo (lisos) sin utilizar el proceso de rayado con pasta o polvo de diamante.

Las películas delgadas de diamante se crecieron sobre sustratos de silicio monocristalino y cubiertos con una capa de carburo de silicio microcristalino (μc-SiC:H/x-Si) mediante un proceso de Depósito por Vapor Químico de dos etapas. La principal característica del proceso utilizado es que se ha insertado una película delgada inicial de μc-SiC:H que actúa como "acople" (buffer) entre la película de diamante y el sustrato de silicio. El objetivo principal del "acople" es crear suficientes centros de nucleación de SiC en la superficie del silicio. Estos microcristales de SiC sirven como semillas y crean la condición necesaria para que los átomos de carbón inicien su crecimiento con la estructura cristalina del diamante.

Podemos concluír de nuestros resultados que la formación de la capa microcristalina de carburo de silicio es una condición necesaria para producir películas contínuas de diamante policristalino sobre sustratos lisos de silicio.

Se necesita una investigación más detallada en la interfase de diamante/silicio para clarificar los mecanismos de crecimiento del diamante sobre sustratos de μc-SiC:H/x-Si. Por ejemplo, un estudio de la sección transversal en la interfase diamante/silicio con Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmision Electron Microscopy, TEM) podría confirmar la existencia de fases cristalinas de SiC entre las partículas de diamante y el sustrato de silicio.

De los resultados y de la experiencia obtenidos en esta investigación surgieron nuevas ideas para el mejoramiento del sistema de Depósito por Vapor Químico de Filamento Caliente (HF-CVD). Por ejemplo, como trabajo futuro se adaptará un tubo capilar (diámetro interno=0.5 mm) en la salida del gas reactivo (CH_4/H_2) hacia el filamento del sistema para incrementar la producción de radicales H (ya que no es muy eficiente en el sistema de filamento caliente *per se*). Con ésto se puede incrementar el porcentaje de metano (CH_4) en la mezcla de CH_4/H_2 y así incrementar la velocidad de depósito de la película de diamante.

LITERATURA CITADA

Angus J.C., Y. Wang, M.Sunkara, (1991). Metastable Growth of Diamond and Diamond-like Phases. **Annu. Rev. Mater. Sci., 21,** 221.

Bachmann P.K. y R. Messier, (1989). Emerging Technology of Diamond Thin Films. **Chem. & Eng. News, 67,** 24.

Bell A.T. y Hair., (1979). Vibrational Spectroscopies for Adsorbed Species. American Chemical Society.

Celii F.G., J. E. Butler, (1991). Diamond Chemical Vapor Deposition. **Annu. Rev. Phys. Chem., 42,** 643.

Chaker M., S. Boily, Y. Diawara, M.A. El Khakani , E. Gat, A. Jean, H. Lafontaine, H. Pépin , J. Voyer , J.C. Kieffer, A.M.Haghiri-Gosnet, M.F.Ravet, Y.Chen y F. Rousseaux , (1992). **J. Vac. Sci. Technol. B., 10,** 3191.

Clausing R.E., L. Heatherly, L. Mare, G.M. Begun, (1989). Electron Microscopy of the Growth Features and Crystals Structures of Filament Assisted CVD Diamond Films. **Surf. and Coat. Technol., 39/40,** 199.

Davis L.E., N.C. Macdonald, P.W.Palmberg, G.E. Riach y R.E. Weber, (1978). *Handbook of Auger Electron Spectroscopy,* Segunda edición, 26-30.

Derjaguin B.V. y D.V. Fedoseev, (1955). The Synthesis of Diamond at Low Pressure. **Scientific American, November,** 102.

Feldman L. y J. Meyer, (1986). Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, North Holland.

Geis M.W. y J.C. Angus, (1992). Diamond Film Semiconductors. **Scientific American, 267,** 84.

Gerhard E. y G.E. Küppers, (1982). Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Monographs in Modern Chemistry 4, Germany.

Gilman J.J., (1963). The Art and Science of Growing Crystals, Division of Engineering, Brown University. John Wiley & Sons.

Glass J.T. y R. Nemanich, (1991). Characterization of Diamond Films, C-24 Short Course Notes, **MRS Symp., Anaheim, Ca., USA.**

Goodhew P.J. y F.J.Humpreys, (1988). Electron Microscopy and Analysis, Taylor and Francis.

Hamakawa Y., Y. Matsumoto, G.A. Hirata y H. Okamoto, (1990). Optoelectronics and Photovoltaic Applications of Microcrystalline SiC, en P.M. Fauchet, K. Tanaka y C.C. Tsai (editores), **MRS Proceedings on Materials Issues in Microcrystalline Semiconductors,** Materials Research Society, **Vol. 164,** 291.

Hattori H., D. Kruangam, T. Toyama, H. Okamoto y Y. Hamakawa, (1988) Highly Conductive p-type Microcrystalline SiC:H prepared by ECR Plasma CVD, **Appl. Surf. Sci., 33/34,** 1276.

Hirata G.A., T. Nishimoto , Y. Matsumoto, H. Okamoto, Y. Hamakawa, M.H. Farías, L. Cota-Araiza, (1991). The role of an amorphous SiC:H "buffer" in the high performance μc-SiC:H/a-SiC:H/poly-Si heterojunction solar cells. **IEEE Elect. Dev. Lett., EDL-12,** 562.

Ibach H. y D.L. Mills, (1982). Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations. Academic Press.

Kim W.K. y K.W. Whang, (1991). Preparation of Diamond Film by DC Thermal Plasma Torch. en R. Messier, J.T. Glass, J.T. Butler y R. Roy (editores). **MRS Proceedings on New Diamond Science and Technology,** Materials Research Society, Pittsburgh, PA., 491.

Knight D.S. y W.B. White (1989). Characterization of Diamond Films by Raman Spectroscopy. **J. Mater. Res., 4,** 385.

Kittel Ch., (1976). Introduction to Solid State Physics. Wiley and Sons.

Kobashi K., K. Nishimura, K. Miyata, K. Kumagai y A. Nakau , (1990). (100)-Oriented diamond films synthesized by Microwave Chemical Vapor Deposition Technique. **J. Mater. Res., 5,** 2469.

Kweon D.W. y J.Y. Lee, (1990). The interface morphology of diamond film grown on Si. **J. Appl. Phys., 68,** 4272.

Lee Y.H., Ma G.H., K.J.Bachmann y J.T. Glass, (1990). Bias Controled Hot Filament Chemical Vapor Deposition of Diamond Thin Film on Various Substrates. en J.T. Glass, R. Messier y N. Fujimori, **MRS Proceedings on Diamond, Silicon Carbide and Related Wide Band Gap Semiconductors.** Materials Research Society, Pittsburgh, PA., **Vol. 162,** 119.

Lurie P.G. y J.M. Wilson, (1977). The Diamond Surface. II. Secondary Electron Emission. **Surf. Sci., 65,** 476.

Matsumoto S., Y. Sato, M. Kamo y N. SetakaN., (1982). Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane. **Jpn. J. Appl. Phys., 21,** L183.

Matsumoto Y., G.A. Hirata, H. Takakura, H. Okamoto y H. Hamakawa, (1990). A new type of high efficiency with a low-cost solar cell having the structure of a μc-SiC/polycristalline silicon heterojunction. **J. Appl. Phys., 67,** 6538.

Pate B.B., (1986). **Surf. Sci., 165,** 83.

Rengan A., N. Biunno y J. Narayan, (1991). Laser Assisted Techniques for Diamond and Diamondlike Thin Films. en J.T. Glass, R. Messier y N. Fujimori. **MRS Proceedings on Diamond, Silicon Carbide and Related Wide Band Gap Semiconductors.**, Materials Research Society, Pittsburgh, PA., **Vol. 162,** 185.

Sawabe A. y T. Inuzuka, (1986). Growth of Diamond Thin Films by Electron-Assisted Chemical Vapour Deposition and their Characterization. **Thin Solid Films, 137,** 89.

Sequeda F., 1985. Application of Plasma Processes to Thin Film Materials Technology. **Short Course Notes IBM Almaden**, San Jose, CA, 1-2 Diciembre.

Sharma S.C., M. Green, R.C. Hyer , C.A. Dark, T.D.Black, A.R. Chourasia, D.R. Chopra y K.K. Mishra, (1990). Growth of Diamond Films and Characterization by Raman, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. **J. Mater. Res., 5,** 2424.

Solin S.A. y K. Ramdas, (1970). Raman Spectrum of Diamond. **Physical Review B, 1(4),** 1687.

Stoner B.R., S. Sahaida, J.P. Bade, P. Southworth y P.J. Ellis , (1993). Highly Oriented, Textured Diamond Films on Silicon via Bias-Enhanced Nucleation and Textured Growth. **J. Mater. Res.,** (Por publicarse en Volumen 8, Junio de 1993)

Vossen J.L. y W. Kern, (1991). Thin Film Processes I y II. Academic Press.

Williams B.E., D.A. Asbury y J.T. Glass , (1990). Surface Analysis of Diamond Nucleation on Silicon and Electron Microscopy of the Diamond/Silicon Interface. en R. Freer (editor), **The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides.** Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 169.

Wolter S.D., B.R. Stoner, J.T. Glass, P.J. Ellis , D.S. Buhaenko , C.E. Jenkins y P. Southworth, (1993). Textured growth of diamond on silicon via in situ carburization and bias-enhanced nucleation. **Appl. Phys. Lett., 62,** 1215.

Yoshii K., Y. Suzaki, A. Takeuchi, K. Yasutake y H. Kawabe, (1991). Crystallization behaviour of amorphous SiC films prepared by R.F. Sputtering. **Thin Solid Films, 199,** 85.

Zhenwu X., Q. Lichang, Y. Peichun, P. Xin y H. Li, (1991). en R. Messier, J.T. Glass, J.E. Butler y R. Roy (editores), **MRS Proceedings on New Diamond Science and Technology**, Materials Research Society, Pittsburg, PA., 409.