



Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Investigación en Física

Síntesis y Estudio de Películas de Diamante Ultrananocristalino tipo-p y tipo-n para Aplicaciones en Dispositivos Foto-Termiónicos

Tesis para Obtener el Grado de Doctor en Ciencias
(Física)

Alumno:

Pablo Alfonso Tirado Cantú

Director de Tesis:

Rafael García Gutiérrez

Codirector Externo:

Orlando Auciello

Hermosillo, Sonora, México, 2020

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Productos Obtenidos

Publicaciones

Boron doping of ultrananocrystalline diamond films by thermal diffusion process

P Tirado, JJ Alcantar-Peña, E de Obaldia, Y Kudriavtsev, R García, O Auciello
MRS Communications 8 (3), 1111-1118 (2018).

Polycrystalline diamond films with tailored micro/nanostructure/doping for new large area film-based diamond electronics

Jesus J Alcantar-Peña, Elida de Obaldia, Pablo Tirado, Maria J Arellano-Jimenez, Jose E Ortega Aguilar, Jean F Veyan, Miguel J Yacaman, Yuriy Kudriavtsev, Orlando Auciello
Diamond and Related Materials 91, 261-271 (2019).

Tailoring of polycrystalline diamond surfaces from hydrophilic to superhydrophobic via synergistic chemical plus micro-structuring processes

AG Montaña-Figueroa, JJ Alcantar-Peña, P Tirado, A Abraham, E de Obaldia, O Auciello
Carbon 139, 361-368 (2018).

Photoluminescence in Raman Scattering: Effects of HfO₂ Template Layer on Ultrananocrystalline Diamond (UNCD) Films Grown on Stainless Steel Substrates

E de Obaldia, P Tirado, JJ Alcantar-Peña, J Montes, O Auciello
KnE Engineering 3 (1), 263-372 (2018).

Effect of the Gas Chemistry, Total Pressure, and Microwave Power on the Grain Size and Growth Rate of Polycrystalline Diamond Films Grown by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition Technique

Pablo Tirado, Jesus Alcantar, Elida de Obaldia, Rafael García, Orlando Auciello
2019 7th International Engineering, Sciences and Technology Conference (IESTEC), 85-91 (2019).

Participación en Congresos

Póster: 8th Annual Arizona Student Conference on Renewable Energy Science, Technology, and Policy at the Energy Water Nexus.

Effect of total pressure and microwave power on the electrical conductivity of N-UNCD films grown by microwave plasma chemical vapor deposition. Tucson, AZ, USA, 9-15 de noviembre del 2019.

Ponencia: IESTEC (International Engineering, Science and Technology Conference) 2019.

Effect of the Gas Chemistry, Total Pressure, and Microwave Power on the Grain Size and Growth Rate of Polycrystalline Diamond Films Grown by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition Technique. Panamá, Panamá, 9-11 de octubre del 2019

Ponencia: NDNC (New Diamond and Nano Carbon Conference) 2018.

Boron Doping of Ultra Nanocrystalline Diamond Films by Thermal Diffusion. Flagstaff, AZ, USA, 20-24 de mayo del 2018.

Ponencia: MRS Spring Meeting 2018.

Boron Doping of Ultra Nanocrystalline Diamond Films on Silicon Substrates by Thermal Diffusion. Phoenix, AZ, USA, 2-6 de abril del 2018.

Estadías Realizadas

Estancia Académica en la Universidad de Texas en Dallas (UTD) bajo la supervisión del Doctor Orlando Auciello. Richardson, TX, USA, mayo 2017- mayo 2018.

Dedicatoria

A mi madre Diana Catalina Cantú Garza (1958-2020), muchas gracias por tu cariño y apoyo en los años que nos tocó vivir juntos. Desafortunadamente no fue posible compartir este logro contigo, pero te agradezco haber creído en mí y darme ánimos cada vez que lo necesitara.

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo económico durante mis estudios de doctorado por medio de la beca nacional (número de beca 291212) y la beca mixta (número de beca 291212) durante mi estancia académica en la Universidad de Texas en Dallas (mayo 2017- mayo 2018). También agradezco al Doctor Rafael García Gutiérrez por su asesoría y apoyo en la investigación presentada en esta tesis, al Doctor Orlando Auciello por brindarme la oportunidad de realizar una estancia académica en su laboratorio bajo su supervisión. Las instalaciones de su laboratorio y su amplia experiencia en el desarrollo de ciencia y tecnología de películas de diamante policristalino fueron esenciales para realizar esta investigación. Finalmente agradezco al equipo de trabajo del Doctor Auciello, en particular al Dr. Jesús Alcantar y a la Dra. Elida de Obaldía (colaboradora del Profesor Auciello), profesora en la Universidad Tecnológica de Panamá, por sus valiosas asesorías y colaboraciones en varios trabajos relacionados a esta tesis, y al Dr. Jean-Francois Veyan por su valiosa contribución en los análisis por XPS, durante el desarrollo de este trabajo.

Resumen

Las películas de diamante ultrananocristalino (UNCD, por sus siglas en inglés), con tamaño de grano de 3-5 nm) poseen una combinación única de propiedades conocidas: muy alta dureza (similar a las gemas de diamante, el material más duro), muy alta resistencia al desgaste superficial, el más bajo coeficiente de fricción en comparación con recubrimientos metálicos y cerámicos, extremadamente inerte a la corrosión química de cualquier fluido, incluido uno de los ácidos más corrosivos como es el ácido HF, afinidad electrónica negativa y alta conductividad eléctrica para películas de diamante dopadas con átomos apropiados [1]. La combinación de estas propiedades hacen que las películas de diamante puedan ser utilizadas en un gran número de procesos fisicoquímicos [5–9]. En este trabajo de investigación se sintetizaron películas de UNCD sin dopar, dopadas con boro (B-UNCD, tipo p) y con nitrógeno incorporado a las fronteras de grano (N-UNCD, tipo n). Las películas de B-UNCD se prepararon insertando átomos de Boro (B), reemplazando átomos de carbono en la red cristalina de películas de UNCD intrínseco, por medio de un proceso de difusión térmica análogo al utilizado comúnmente para crear uniones p-n durante la fabricación de diodos a base de silicio [7]. Las películas de N-UNCD se formaron vía incorporación de átomos de Nitrógeno (N) en las fronteras de grano durante el crecimiento de estas, usando la técnica de Depósito Químico de Vapor Asistido por Plasma de Microondas (MPCVD, por sus siglas en inglés). Se realizaron mediciones de la corriente de emisión foto-termiónica (PETE, por sus siglas en inglés) en el rango de temperatura de 680-800°C (aproximadamente 900 soles de concentración) de la película de UNCD dopada con boro. Se obtuvo una densidad de corriente de emisión máxima de $\sim 600 \text{ nA/cm}^2$ para una temperatura de $\sim 800^\circ\text{C}$, el cual se encuentra dos órdenes de magnitud por encima a los reportados en la literatura para películas de diamante microcristalino dopadas con boro en un rango de temperaturas de 1020-1120°C. De lo anteriormente expuesto, se puede concluir que las películas de diamante sintetizadas en esta investigación podrían ser utilizadas como electrodos resistentes a la corrosión para diversas aplicaciones y en energías renovables como celdas solares foto termoiónicas de alta eficiencia.

Abstract

Ultrananocrystalline Diamond (UNCD, 3 – 5 nm grain size) films exhibit a unique combination of properties such as super high hardness (similar to the diamond gem, the hardest material known), super high resistance to mechanical surface wear, the lowest coefficient of friction (0.02-0.040 compared to metallic and ceramic coatings), fully resistant to chemical attack by any fluid, including strong acids like HF, negative electron affinity, and high electrical conductivity for doped UNCD (N-UNCD and B-UNCD) films, similar to other doped diamond films [1]. The combination of the properties described above indicate that diamond films can be used in a large number of devices / systems exhibiting superior physicochemical processes [5–9]. In this work, undoped UNCD films were synthesized, as well as B-doped (B-UNCD, p type) and N atoms incorporated in the grain boundaries (N-UNCD, n type) films. B-UNCD films were prepared by doping intrinsic UNCD films with B atoms, by means of a thermal diffusion process analogous to that commonly used to create p-n junctions during the manufacture of silicon-based diodes [7]. On the other hand, for the N-UNCD films, N atoms were incorporated in the grain boundaries of UNCD films, during growth by means of the Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition (MPCVD) technique. Finally, the photo-thermionic emission current (PETE) in the temperature range of 680-800°C (approximately 900 suns of concentration) for the B-UNCD film was measured. A maximum emission current density of $\sim 600 \text{ nA/cm}^2$ was obtained for a temperature of $\sim 800^\circ\text{C}$, which is two orders of magnitude higher than those reported in literature for B-doped microcrystalline diamond films in the temperature range of 1020-1120°C. The information presented above indicates that the UNCD films synthesized in this research could be used as corrosion resistant electrodes for several applications and in renewable energy devices, such as high efficiency photo-thermionic solar cells.

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1 Películas de Diamante Policristalino	3
2.2 Técnica de Depósito Químico de Vapor Asistido por Plasma de Microondas (MPCVD, por sus siglas en inglés)	4
2.3 Mecanismos para el Crecimiento de Películas de Diamante	6
2.3.1 Crecimiento de Películas de Diamante Micro y Nanocristalino	6
2.3.2 Crecimiento de Películas de Diamante Ultrananocristalino	7
2.3.3 Selección del Sustrato	8
2.3.4 Nucleación del Sustrato con Nanopartículas de Diamante	10
2.4 Dopaje de Semiconductores	11
2.4.1 Dopaje en Películas de Diamante Policristalino	15
2.5 Difusión Térmica	16
2.6 Emisión Termiónica	19
2.7 Emisión Termiónica Foto Asistida (PETE, por sus siglas en inglés)	23
2.8 Películas de Diamante Policristalino como Cátodo Emisor de Electrones	25
2.9 Técnicas de Caracterización Utilizadas	26
2.9.1 Espectroscopía Raman	26
2.9.2 Difracción de Rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés)	31
2.9.3 Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés)	34
2.9.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés)	36
2.9.5 Mediciones Eléctricas por Efecto Hall	37
3. Materiales y Métodos	41
3.1 Efecto de la Composición de Gases Precursores, Presión y Potencia de Microondas sobre la Rapidez de Crecimiento y Tamaño de Grano en las Películas de Diamante Policristalino	41
3.2 Crecimiento de Películas de Diamante Ultra Nano Cristalino	43
3.3 Dopaje de Películas de UNCD con Átomos de B Tratamiento Térmico en Horno Atmosférico	44
3.3.1 Tratamientos Térmicos de las Películas de UNCD en Horno Atmosférico .	45
3.3.2 Proceso de Dopaje con Átomos de B de Películas de UNCD en Horno Atmosférico	45

3.3.3	Proceso de Dopaje de Películas de UNCD con Boro por Procesamiento Térmico Rápido (RTP)	46
3.4	Crecimiento de Películas de UNCD con Nitrógeno Incorporado a las Fronteras de Grano (N-UNCD)	49
3.5	Mediciones de Emisión Termiónica de Electrones Foto Asistida (PETE)	50
4.	Resultados	51
4.1	Efecto de la Composición de Gases Precursores, Presión y Potencia de Microondas sobre la Rapidez de Crecimiento y Tamaño de Grano en las Películas de Diamante Policristalino	51
4.1.1	Variación de la Composición de Gases Precursores	51
4.1.2	Variación de la Presión	54
4.1.3	Variación de la Composición de Gases Precursores a 60 mbar	58
4.1.4	Variación de la Potencia de Microondas	62
4.2	Crecimiento de Películas de UNCD	68
4.2.1	Tratamientos Térmicos de Películas de UNCD en Hornos Atmosféricos	69
4.2.2	Proceso de Dopaje con Átomos de B de Películas de UNCD en Hornos Atmosféricos	72
4.2.3	Proceso de Dopaje de Películas de UNCD con Átomos de B por Procesamiento Térmico Rápido (RTP)	80
4.3	Crecimiento de Películas de UNCD con Nitrógeno Incorporado en las Fronteras de Grano (N-UNCD)	91
4.4	Mediciones de Emisión Termiónica Foto Asistida (PETE)	102
5.	Conclusiones	105
6.	Referencias	108

Lista de Tablas

Tabla 1.	Viabilidad de distintos sustratos para el crecimiento de películas de diamante.	9
Tabla 2.	Dopantes Comúnmente Utilizados en el Diamante.	16
Tabla 3.	Parámetros Fijos en el Estudio	41
Tabla 4.	Condiciones de Crecimiento en Cada Serie Experimental Realizada en el Estudio	42
Tabla 5.	Tamaño de Grano y Rapidez de Crecimiento de las Películas de Diamante a Distintas Composiciones de Gases Precursores.	61
Tabla 6.	Composición atómica de la película fuente Dopante (SOD) obtenida a partir del espectro general de XPS	81
Tabla 7.	Tamaños de grano calculados a partir de los difractogramas para las películas de UNCD dopadas a distintas temperaturas.	85

Tabla 8. Difusividades y Concentraciones Superficiales de Átomos de B en las películas de UNCD, obtenidas a partir de los datos de SIMS para las películas dopadas con átomos de B a distintas temperaturas.	86
Tabla 9 Comportamiento de semiconductor y movilidad de portadores para las películas de UNCD antes y después de dopar a distintas temperaturas.	90
Tabla 10. Resistividades eléctricas de las películas de N-UNCD crecidas a distintas potencias de microondas	93
Tabla 11. Tamaños de grano estimados con la ecuación de Scherrer-Debye para las películas de N-UNCD crecidas a distintas presiones, manteniendo la potencia de microondas a 4500 W.	96
Tabla 12. Comparación de Propiedades eléctricas de las películas de N-UNCD crecidas a 70 y 100 mbar obtenidas por efecto Hall y 4 puntas.	99
Tabla 13. Resistividades eléctricas de las películas de UNCD, N-UNCD y B-UNCD obtenidas en este trabajo.	101

Lista de Figuras

Figura 1. Celda unitaria del diamante.	3
Figura 2. Imagen (a) y esquema (b) de un reactor MPCVD marca IPLAS ubicado en la Universidad de Texas en Dallas con capacidad para crecer películas de diamante sobre sustratos de hasta 200 mm de diámetro.	5
Figura 3. Mecanismo de Crecimiento de Películas de Diamante.	7
Figura 4. a) esquema, b) diagrama de bandas de un semiconductor tipo n.	12
Figura 5. a) esquema, b) diagrama de bandas de un semiconductor tipo p.	13
Figura 6 Esquema del proceso de difusión térmica utilizado en este trabajo para dopar películas de UNCD con átomos de B.	17
Figura 7 Esquema de átomo de impureza ocupando un lugar a) de sustitución, b) intersticial en el medio semiconductor.	17
Figura 8 Diagrama de Energía de un Semiconductor.	20
Figura 9. Esquema de un convertidor termiónico solar.	23
Figura 10 Diagrama de Energía para un sistema PETE, Donde X es la afinidad electrónica, Φ_A y Φ_C son las funciones de trabajo del ánodo y cátodo respectivamente, E_g es el band gap del cátodo semiconductor, E_F es el nivel de Fermi, y $E_{F,n}$ es el cuasi nivel de Fermi [33]. .	24
Figura 11. Espectro solar en términos de energía de fotón, donde se señalan los valores de ancho de banda prohibida del diamante y el silicio.	26
Figura 12. Esquema de las vibraciones moleculares observadas durante el efecto Raman.	27
Figura 13. Esquema de las transiciones electrónicas observadas durante la dispersión Raman.	30
Figura 14. Esquema de rayos-X siendo difractados al pasar por una familia de planos cristalinos.	32
Figura 15. Esquema de la emisión de fotoelectrones durante el análisis de XPS.	36
Figura 16. Esquema de un arreglo experimental para realizar mediciones Hall.	38

Figura 17. Horno atmosférico marca Minibrute utilizado en los tratamientos térmicos mostrados en esta sección.	45
Figura 18. Muestras de las películas de UNCD (a) con las máscaras de acetato colocadas para el depósito de contactos eléctricos, (b) con los contactos de Cr/Au depositados listas para realizar mediciones Hall.	48
Figura 19. Generador foto termiónico casero utilizado en las mediciones PETE.	50
Figura 20. Arreglo experimental utilizado para las mediciones de emisión PETE.	51
Figura 21. (a) Espectros Raman, (b) Espectro Raman desconvolucionado, (c) difractograma de las películas de diamante crecidas a distintas composiciones de gases percursoros a 20 mbar.	52
Figura 22. (a) Espectros Raman, (b) (c) Espectros Raman desconvolucionados, (d) difractogramas de las películas de diamante policristalino crecidas en el rango de presión de 20-80 mbar con una composición de gases percursoros de H ₂ 98%, CH ₄ 2%.	55
Figura 23. Micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas de diamante policristalino crecidas a a) 20, b) 40, c) 60, d) 80 mbar.	56
Figura 24. Tamaño de Grano y Rapidez de Crecimiento de las Películas de Diamante Crecidas a Distintas presiones.	57
Figura 25. (a) Espectros Raman, (b)(c) espectros Raman desconvolucionados, (d) difractogramas de las películas de diamante policristalino crecidas utilizando distintas composiciones de gases percursoros durante el crecimiento a 60 mbar.	59
Figura 26. Micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas composiciones de Ar/CH ₄ /H ₂ a) 0%/2%/98%, b) 25%/2%/73%, c) 86%/2%/12%, d) 98%/2%/0%.	60
Figura 27. (a) Espectros Raman, (b) (c) espectros Raman desconvolucionados, (d) difractogramas de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas potencias de microondas.	63
Figura 28. Micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas de diamante policristalino crecidas a a) 1900W, b) 2200W, c) 2500W.	65
Figura 29. Tamaño de Grano y Rapidez de Crecimiento de las Películas de Diamante Crecidas a Distintas Potencias de Microondas.	66
Figura 30. a) Espectro Raman, b) micrografía SEM de vista frontal de una película de diamante microcristalino crecida con una composición de H ₂ 98%, CH ₄ 2%, presión de 60mbar, potencia de 2500 W y tiempo de crecimiento de 6 horas.	67
Figura 31. a) Espectro Raman, b) difractograma de XRD, micrografías de SEM c) vista frontal y d) sección transversal de la película de UNCD crecidas sobre silicio con los parámetros mencionados en esta sección.	68
Figura 32. a) Espectros Raman, b) difractogramas de XRD, c) imágenes ópticas de las películas de UNCD antes y después de los tratamientos térmicos realizados a distintas temperaturas en un horno atmosférico.	69
Figura 33. Reactor PECVD modelo Plasma-Therm 790 utilizado para depositar la capa protectora de silicio policristalino sobre las películas de UNCD para su posterior tratamiento térmico.	71
Figura 34 a) Espectros Raman, b) difractogramas de XRD, c) imágenes ópticas de las películas de UNCD antes y después de los tratamientos térmicos realizados a distintas	

temperaturas y con una capa protectora de silicio policristalino durante el procesamiento en un horno atmosférico.....	71
Figura 35. Muestra de una capa de silicio policristalino crecida sobre UNCD colocada en una placa de vidrio con la mitad de la muestra cubierta con cinta kapton para poder formar un escalón al realizar los tratamientos con plasma de CF ₄	73
Figura 36. Nanómetros erosionados de silicio policristalino dopado con Boro contra tiempo de tratamiento de plasma de CF ₄ utilizando la técnica de RIE.	74
Figura 37. Difractogramas de las películas de UNCD después del proceso de difusión y expuestas a distintos tiempos de tratamiento RIE con plasma de CF ₄ para la eliminación de la capa de silicio policristalino dopado con átomos de B.	75
Figura 38. a) Espectros Raman, b) difractogramas de XRD de la película de UNCD antes y después del proceso de dopaje por difusión.....	76
Figura 39. Espectros de alta resolución de XPS de la película de UNCD para el C 1s a) antes y b) después del proceso de difusión, c) B 1s, d) Si 2p después del proceso de difusión.....	77
Figura 40. Espectros de alta resolución de XPS a distintos tiempos de erosión de la película de UNCD después del proceso de difusión para a) B 1s, b) Si 2p, c) altura de los picos del B 1s y Si 2p a distintos tiempos de erosión.....	79
Figura 41. a) Espectro general de XPS de la fuente de dopante SOD, b) micrografía de la sección transversal de una película de UNCD con la fuente de dopante SOD depositada en su superficie.	80
Figura 42. Micrografía de (a) vista frontal, (b) sección transversal de las películas de UNCD utilizadas en este trabajo.....	82
Figura 43. (a) Espectros Raman, (b)(c) espectros Raman desconvolucionados, (d) difractogramas de las películas de UNCD antes y después de dopar con átomos de B a distintas temperaturas.....	83
Figura 44. (a) Perfiles de distribución de átomos de B medidos por SIMS, desde la superficie a la profundidad de las películas de UNCD antes y después de dopar a distintas temperaturas. (b) Perfiles de distribución de átomos de B en las películas de NCD dopadas ajustados a la solución de la segunda ley de Fick.	86
Figura 45. (a) (b) Espectros UPS, (c) espectros XPS de alta resolución del C1s, (d) diagrama de bandas para las películas de UNCD dopadas con Boro.	88
Figura 46. (a) Densidad de portadores de carga y resistividad, (b) relación densidad de portadores/concentración de Boro medida por SIMS de las películas de UNCD antes y después de dopar a distintas temperaturas	89
Figura 47. (a) Espectros Raman, (b) (c) (d) espectros Raman desconvolucionados de las películas de N-UNCD crecidas a distintas potencias de microondas, manteniendo la presión total a 70 mbar.....	92
Figura 48. (a) Espectros Raman, (b) (c) espectros Raman desconvolucionados, (d) difractogramas de las películas de N-UNCD crecidas a distintas presiones, manteniendo la potencia de microondas a 4500 W.	94
Figura 49. Micrografías de SEM de vista frontal y sección transversal de las películas de N-UNCD crecidas a a) 80, b) 90, c) 100 mbar.....	97
Figura 50. Resistividad eléctrica contra presión para las películas de N-UNCD crecidas a distintas presiones, manteniendo la potencia de microondas a 4500 W.	98

Figura 51. Espectros de alta resolución de XPS sobre las regiones de (a) C1s y (b) N1s para la película de N-UNCD crecida a 80 mbar.	100
Figura 52. (a) Densidades de corriente emitidas por la película de B-UNCD a distintas temperaturas, (b) ajuste al modelo PETE de las respectivas densidades de emisión de corriente medidas.	103

1. Introducción

La física y las aplicaciones de las películas de diamante ultrananocrystalino (UNCD, por sus siglas en inglés, tamaño de grano de 3-5 nm) se han investigado debido a su combinación única de propiedades alta resistencia al desgaste mecánico de la superficie, más alta dureza con respecto a cualquier otra película, más bajo coeficiente de fricción en comparación con recubrimientos metálicos y cerámicos, químicamente inerte al ataque por cualquier fluido, incluyendo ácidos más fuertes como HF [8] [9], afinidad electrónica negativa, baja función de trabajo y alta conductividad eléctrica y emisión de electrones, para películas de diamante dopadas con átomos de B [10], reemplazando átomos de C en la red de diamante, y átomos de N incorporados a la fronteras de grano de películas de UNCD [11]. La combinación de estas propiedades hacen que las películas de diamante dopadas sean adecuadas para muchas aplicaciones como electrodos para purificación de agua, dispositivos de emisión termoiónicos y de campo y, dispositivos electrónicos de alta potencia [2–6]. El dopaje con boro de las películas de UNCD durante el crecimiento tiene el inconveniente de la contaminación de la cámara donde se crece la película de diamante, por átomos de B, por lo que ese sistema solo puede usarse para el crecimiento de películas de diamante dopadas con átomos de B, resultando en alto costo de comprar otro sistema para crecer otras películas de diamante que no requieran dopaje con átomos de B.

Procesos de difusión térmica se utilizan comúnmente para crear uniones p-n durante la fabricación de dispositivos electrónicos y fotovoltaicos basados en silicio [7] [12]. En el trabajo de tesis se propone un proceso análogo para el dopaje con átomos de B de las películas de UNCD, después del crecimiento de películas sin dopaje. Este proceso puede usarse potencialmente para crear uniones p-n para dispositivos electrónicos basados en diamante policristalino. La investigación en esta tesis se enfocará en describir los experimentos y resultados para entender procesos físicos y químicos fundamentales y usarlos para el desarrollo de un nuevo proceso para el dopaje de películas de UNCD con átomos de B en áreas de mediana dimensiones (100 mm de diámetro), para proveer las

bases para expandir el proceso a áreas ≥ 200 mm de diámetro, necesarias para procesos industriales. En este sentido, el proceso de difusión térmica, para dopaje de películas de UNCD, después del crecimiento, eliminará el problema de la contaminación por átomos de B de la cámara usada para crecimiento de las películas de diamante. La investigación se enfoca en entender las propiedades químicas, estructurales y eléctricas de las películas de UNCD antes y después del dopaje con átomos de Boro, por difusión térmica, y en la caracterización de las películas de B-UNCD para su uso como cátodo emisor en dispositivos foto termiónicos (PETE). Además, se estudiará el efecto de la presión total y potencia de microondas sobre la conductividad eléctrica en películas de UNCD con átomos de N incorporado en bordes de grano (N-UNCD) crecidas por la técnica de depósito químico de vapor asistido por plasma de microondas (MPCVD). El crecimiento y caracterización de las películas de diamante policristalino presentadas en este trabajo se realizó en los laboratorios del Profesor Auciello, ubicados en la Universidad de Texas en Dallas (UTD) en el Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, bajo la supervisión del Profesor Orlando Auciello, mientras que las mediciones de corriente foto termiónica (PETE) se realizaron en el Instituto de Energía Renovables de la UNAM ubicado en Temixco, Morelos, bajo la dirección del Profesor Rafael García Gutiérrez.

2. Antecedentes

2.1 Películas de Diamante Policristalino

El diamante es un alótropo del carbono con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés) en donde a cada punto de la red se le asocian dos átomos $(0, 0, 0)$ y $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, conteniendo ocho átomos por celda unitaria [13]. Cada átomo de carbono (C) en la celda de diamante está enlazado a cuatro átomos vecinos, formando enlaces covalentes tipo sp^3 , con una distancia entre átomos más cercanos de 1.54 Angstroms (\AA) y una constante de red de 3.56 \AA , formando enlaces extremadamente fuertes lo cual explica la dureza extrema y la banda de energía prohibida amplia (5.54 eV) del diamante [9]. En la Figura 1 se muestra la celda unitaria del diamante.

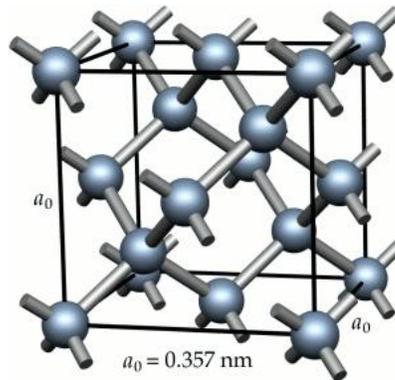


Figura 1. Celda unitaria del diamante.

En forma de película delgada, comúnmente se crece diamante policristalino, ya que a diferencia del diamante monocristalino, películas de diamante policristalino pueden ser crecidas en áreas grandes ($\geq 200 \text{ mm}$ de diámetro) sobre sustratos distintos al diamante (silicio, tungsteno, titanio, y otros materiales) lo cual reduce significativamente los costos de manufactura de dispositivos electrónicos basados en diamante [14]. De acuerdo con el tamaño de grano, las películas de diamante policristalino se pueden dividir en diamante microcristalino (MCD, por sus siglas en inglés, con tamaño de grano de $\geq 1 \mu\text{m}$), diamante nanocristalino (NCD, por sus siglas en inglés, con tamaño de grano de 10-100s nm) y diamante ultranancristalino (UNCD, por sus siglas en inglés con tamaño de grano de 3-5

nm). Cuanto mayor es el tamaño de grano de las películas de diamante policristalino, mayor es su rugosidad y su conductividad térmica, pero disminuye su conductividad eléctrica y dificulta obtener un crecimiento conformal [15]. Este trabajo se enfocará principalmente en las películas de UNCD ya que su pequeño tamaño de grano permite obtener conductividades eléctricas y corrientes de emisión de electrones superiores a las películas de MCD y NCD debido a la contribución del gran número de las fronteras de grano al transporte de electrones. Además, el tamaño de grano, en la baja nano escala, también permite recubrir conformalmente estructuras tridimensionales complejas, y además su superficie es extremadamente lisa con coeficientes de fricción reportados de $\sim 0.02 - 0.04$. Las propiedades de películas de diamante policristalino, descritas anteriormente, muestran que las películas de UNCD tienen ventajas sobre películas de MCD y NCD para aplicaciones como fabricación de MEMS, recubrimiento de implantes dentales y dispositivos biomédicos, con UNCD como capa anticorrosiva para proteger al dispositivo de fluidos corporales, recubrimiento de sellos de bomba y piezas expuestas a esfuerzos para reducir fricción y aumentar la vida útil de la pieza, electrodos para tratamiento de agua, cátodos emisores de electrones [16]. Para el crecimiento de películas de diamante policristalino se utilizan principalmente las técnicas de depósito químico de vapor por filamentos calientes (HFCVD, por sus siglas en inglés) y depósito químico de vapor asistido por plasma de microondas (MPCVD, por sus siglas en inglés), este trabajo se enfoca en la preparación de películas de UNCD usando la técnica de MPCVD [15, 16].

2.2 Técnica de Depósito Químico de Vapor Asistido por Plasma de Microondas (MPCVD, por sus siglas en inglés)

La técnica de MPCVD es una variante de la técnica de CVD, creada en 1983 en Japón por el grupo del Dr. Yoichiro Sato con el objetivo de crecer diamante [18] [17]. En la técnica de MPCVD se utiliza un generador de microondas (magnetron) con el objetivo de proveer energía a la mezcla de gases insertada en la cámara para crear un plasma que induce la disociación de los gases de alimentación (CH_4 , H_2 , Ar) en distintos radicales (CH_3 , CH_2 ,

CH, C₂, H, Ar⁺) en forma de iones cargados positivamente (+) y en estado neutro, los cuales establecen enlaces químicos con átomos en la superficie de los sustratos induciendo la nucleación y crecimiento de la película de diamante[15, 16]. Un reactor MPCVD contiene, típicamente, varios componentes: 1) una cámara de reacción evacuada de aire hasta presiones de $\sim 10^{-6} - 10^{-7}$ Torr, 2) un generador de microondas (magnetron), 3) un portador de sustratos con fuente de calor y control de temperatura, 4) sistemas de control de flujo de gases de alimentación y 5) sistema de vacío.

La frecuencia de microondas más popular para reactores MPCVD es de 2.45 GHz. Sin embargo, recientemente se han empezado a fabricar reactores con frecuencia de 915 MHz ya que una frecuencia menor permite la construcción de reactores más grandes. Las tasas típicas de crecimiento con la técnica de MPCVD están entre 0.1-10 μ /h, y se ha reportado crecimiento de películas de diamante por medio de esta técnica en obleas de hasta 200 mm de diámetro [15]. La Figura 2 muestra una imagen y un esquema de un reactor MPCVD marca IPLAS de frecuencia de 915 MHz con capacidad para crecimiento de películas de diamante policristalino sobre sustratos de hasta 200 mm de diámetro, ubicado en el Laboratorio del Dr. Auciello en la Universidad de Texas en Dallas (UTD).

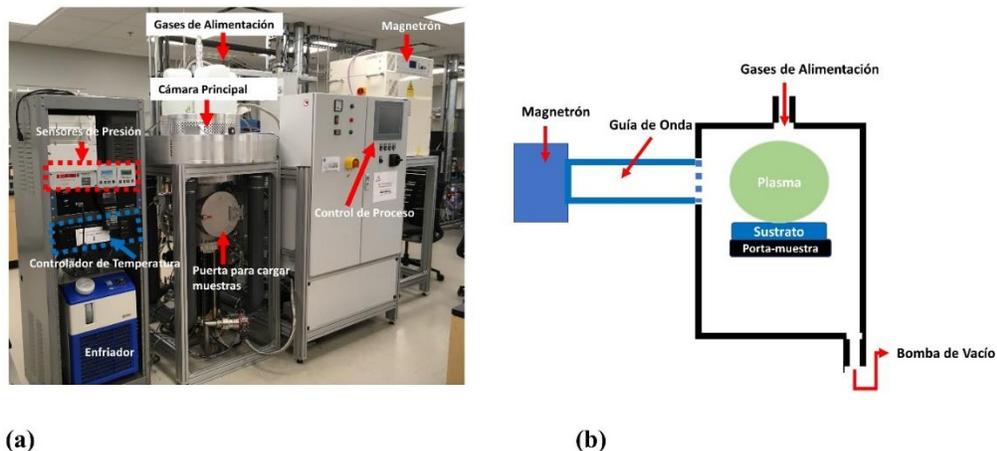


Figura 2. Imagen (a) y esquema (b) de un reactor MPCVD marca IPLAS ubicado en la Universidad de Texas en Dallas con capacidad para crecer películas de diamante sobre sustratos de hasta 200 mm de diámetro.

2.3 Mecanismos para el Crecimiento de Películas de Diamante

2.3.1 Crecimiento de Películas de Diamante Micro y Nanocristalino

Para el crecimiento de diamante micro ($\geq 1 \mu\text{m}$) y nano (10-100 nm) cristalino por lo general se utiliza una mezcla de metano diluido en hidrógeno (CH_4 1-2%, H_2 98-99%). Los gases precursores previamente mencionados son disociados en radicales libres CH_x ($x=3, 2, 1, 0$) y H por medio de impactos de los gases precursores con electrones libres del plasma en el caso de la técnica de MPCVD. Las especies reactivas se difunden a la superficie del sustrato formando una película de carbono (diamante bajo las condiciones apropiadas). La presencia de hidrógeno atómico es crítica durante el crecimiento de películas de diamante micro y nanocristalino, ya que el hidrógeno atómico (H) permite la reacción química con átomos de C en una capa de grafito y carbón amorfo que tiende a crecer como película de impureza, debido a que los átomos de H reaccionan más eficientemente con átomos de C, con ligaduras abiertas, en el grafito. Las moléculas de (CH_4), son disociadas en radicales metilos (CH_x , $x=1, 2, 3$) y C^+ iones C^0 neutros, los cuales reaccionan químicamente con nanopartículas de diamante previamente insertadas en la superficie de los sustratos, como semillas, para inducir la nucleación y crecimiento de películas de diamante [17]. La contribución del hidrógeno atómico a la erosión preferencial del grafito crecido en el sustrato fue demostrada por Angus et. al, quienes realizaron un tratamiento térmico con hidrógeno atómico post-crecimiento de una muestra de diamante con grafito a $1033 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 atm por 7 horas y encontraron que después del tratamiento se erosionó el 99.90% del grafito y el 0.22% del diamante en la muestra [19]. En base a estos resultados, comúnmente se utilizan altos porcentajes de hidrógeno (CH_4 1-2%, H_2 98-99%) en la mezcla de gases durante el crecimiento de diamante para erosionar durante el crecimiento el grafito depositado, resultando en una película de diamante sin contenido de grafito [17]. La Figura 3 muestra un esquema del mecanismo de crecimiento de películas de diamante.

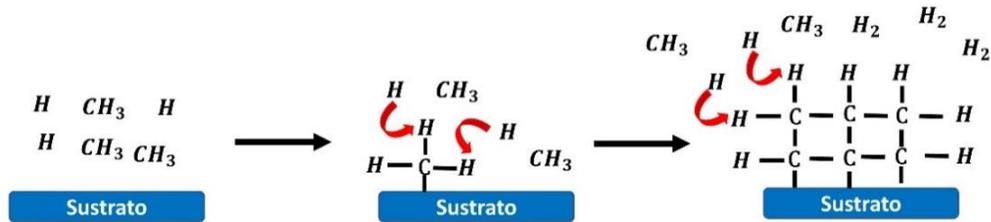


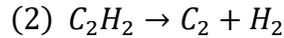
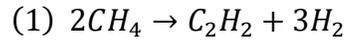
Figura 3. Mecanismo de Crecimiento de Películas de Diamante.

2.3.2 Crecimiento de Películas de Diamante Ultrananocristalino

La película de UNCD es una película de diamante policristalina con tamaños de grano de 3-5 nm [15], el cual es el tamaño de grano más pequeño de cualquier película de diamante policristalino producida hoy. El proceso para crecer películas de UNCD fue descubierto en Argonne National Laboratories por el Dr. Auciello y colegas, usando la técnica de MPCVD, utilizando una atmósfera rica en gas de argón (Ar) y concentraciones bajas de metano como fuente de carbono (Ar 99%, CH₄ 1%). Esta composición de gases de alimentación permite formar radicales C₂ en el plasma los cuales tienen una alta rapidez de nucleación debido a su baja energía de nucleación (6 kJ/mol), permitiendo formar cristales de diamante en el rango de 3-5 nm [16]. El pequeño tamaño de grano del UNCD permite recubrir conformalmente estructuras tridimensionales en micro y nano escalas, conservando todas las propiedades principales del diamante, tales como su dureza extrema, el coeficiente de fricción más bajo conocido (0.02), resistencia al ataque químico de la mayoría de los ácidos y bases y alta biocompatibilidad [20] [21] [22].

El crecimiento de películas de UNCD se realiza por medio de las técnicas de MPCVD y HFCVD (depósito químico de vapor por medio de filamentos calientes, por sus siglas en inglés), utilizando una mezcla de metano (CH₄), argón (Ar) e hidrógeno (H₂) bajo las condiciones apropiadas de presión, temperatura de sustrato y potencia de microondas generando un plasma rico en radicales C₂ los cuales forman las películas de UNCD al

adherirse al sustrato. El mecanismo con el que se forman los radicales C_2 dentro del plasma creado está dado por las ecuaciones (1) y (2) [16].



2.3.3 Selección del Sustrato

Los sustratos usados para crecer películas de diamante micro y nanocrystalino, deben tener un punto de fusión más alto que la temperatura a la que se tienen que crecer las películas de MCD y NCD ($\sim 700 - 800$ °C) [15, 16]. Desde este punto de vista, el proceso patentado de crecimiento de las películas de UNCD, es el único que corrientemente permite crecer películas de diamante policristalino a 400°C , permitiendo el crecimiento de películas de UNCD en una mayor variedad de sustratos, y especialmente sobre microchips de Si para protegerlos de ataque químico [16]. Otros factores críticos por considerar para la selección de sustratos, para el crecimiento de películas de diamante policristalino, son el coeficiente de dilatación térmica, la estabilidad química del sustrato y la capacidad del sustrato para formar carburos. El coeficiente de dilatación térmica es importante ya que determina la adherencia del diamante en el sustrato, debido a que el sustrato tiende a contraerse al enfriarse desde la temperatura de crecimiento ($\sim 700^\circ\text{C}$) hasta temperatura ambiente, al finalizar el proceso de crecimiento, mientras que debido al bajo coeficiente de dilatación térmica del diamante, la película no experimentará contracción significativa durante el enfriamiento, por lo que seleccionar un sustrato con un coeficiente de dilatación térmica demasiado alto podría resultar en desprendimiento de la película de diamante [17]. Otro aspecto importante para considerar en la selección del sustrato es la interfase creada entre la película de diamante policristalino y el sustrato, la cual puede afectar significativamente las propiedades eléctricas del dispositivo final. Estas interfases producen doblamientos en las bandas y cambios en el nivel de Fermi, los cuales afectan directamente la función de trabajo efectiva del dispositivo. Para la aplicación enfocada en esta tesis (dispositivos PETE), se ha

reportado en la literatura que la constante de Richardson para películas de UNCD tipo-n bajó drásticamente a un valor de $\sim 0.84 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ al utilizar un sustrato de molibdeno (en contraste con el valor teórico de $120 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$) [23]. La estabilidad química del sustrato es importante ya que el sustrato no debe experimentar corrosión química o alguna reacción negativa con los gases percusores (Ar , CH_4 , H_2), durante el crecimiento de las películas, y finalmente es importante que el sustrato pueda formar carburos ya que la capa intermedia de carburo que se tiende a formar durante el crecimiento de diamante facilita la adhesión y nucleación de la película [15, 16].

Recientemente, el grupo del Dr. Auciello demostró el crecimiento de películas de diamante policristalino desde MCD ($\geq 1 \mu\text{m}$) hasta UNCD (3-5 nm) sobre Óxido de Hafnio (HfO_2) [24] lo cual permitirá la fabricación de dispositivos electrónicos a base de diamante policristalino, y además permite crecer películas de diamante sobre sustratos donde normalmente no sería posible como acero inoxidable, sirviendo el Óxido de Hafnio (HfO_2) como capa intermedia para el crecimiento de la película de diamante. La Tabla 1 muestra una lista de sustratos comunes e indica cuales son aptos para crecer películas de diamante [17].

Tabla 1. Viabilidad de distintos sustratos para el crecimiento de películas de diamante.

Sustrato	¿Apto para crecer diamante?	Explicación
Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Grafito, Ge, Sn, Pb	No	Estos sustratos no pueden formar carburos, sin dicha capa intermedia el diamante no se puede adherir apropiadamente. En el caso del grafito, la presencia de hidrógeno atómico durante el crecimiento erosionaría el sustrato.
Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt	No	La alta solubilidad de carbono en estos sustratos impide que los átomos de carbono nucleen en la superficie formando la película de diamante.

**Ti, Zr, Hf,
V, Nb, Ta,
Cr, Mo, W,
Y, Al, B, Si**

Sí

Todos estos sustratos forman carburos, permitiendo la nucleación de diamante en la interfase de carburo.

2.3.4 Nucleación del Sustrato con Nanopartículas de Diamante

Para que la película de diamante pueda crecer, las especies reactivas (CH_3 , CH_2 , CH , C_2) deben nuclear sobre la superficie del sustrato permitiendo la construcción de estructuras tetraédricas tipo sp^3 . Al utilizar diamante como sustrato no es necesario ningún tratamiento previo ya que la misma estructura de diamante en la superficie actúa como centros de nucleación. Sin embargo, al crecer una película de diamante sobre un sustrato distinto es necesario realizar un tratamiento previo para inducir centros de nucleación (partículas de diamante y defectos) sobre los cuales pueda crecer la película de diamante. La preparación de la superficie del sustrato se puede lograr puliendo mecánicamente el sustrato con polvo de diamante o realizando un baño ultrasónico con una suspensión de nano-partículas de diamante en el sustrato (semillado) con el objetivo de adherir partículas de diamante en la superficie del sustrato [15, 16]. Otro método alternativo para nuclear la superficie del sustrato consta del proceso de nucleación inducida por polarización (*bias enhanced nucleation* (BEN), por sus siglas en inglés), en donde el sustrato es polarizado eléctricamente con un voltaje negativo en presencia de los gases precursoros, por un tiempo determinado, con el objetivo de que los iones formados por el plasma (H^+ , Ar^+ , CH_3^+) sean acelerados hacia la superficie del sustrato, de tal manera que los átomos de C reaccionan con los átomos del sustrato formando carburos, que actúan como centros de nucleación sobre los cuales crece la película de diamante. Esta técnica tiene la ventaja de que permite eliminar el proceso de semillado de la superficie del sustrato, previo al crecimiento de la película de diamante, lo cual podría reducir los costos de crecimiento, y además permite nuclear estructuras

tridimensionales, puntas de emisión de campos y materiales porosos que podrían dañarse con el baño ultrasónico. La desventaja de este método es que solo es posible aplicarlo en superficies conductoras [25]. El grupo del Dr. Auciello ha tenido buenos resultados utilizando la técnica de BEN para crecer diamante ultra nano cristalino (UNCD) sobre tungsteno, obteniendo películas muy densas en un diámetro de 100 mm [25].

2.4 Dopaje de Semiconductores

El dopaje de un semiconductor consta de incorporarle una cantidad pequeña de átomos de impurezas, los cuales sustituyen átomos en la red cristalina, proveyendo electrones con energías de nivel de la banda de conducción, alterando las propiedades eléctricas de los semiconductores. A los semiconductores dopados se los distingue como semiconductores extrínsecos, los cuales son fundamentales para la fabricación de distintos dispositivos electrónicos como diodos y transistores [26].

Al insertar un átomo del grupo V, como el fósforo (P) en un cristal semiconductor formado por átomos tetravalentes (silicio, diamante), cuatro de los cinco electrones de valencia disponibles en el átomo de P formarán enlaces covalentes con átomos en la red cristalina del semiconductor, dejando un electrón débilmente unido al átomo de fósforo (electrón donador). La energía necesaria para excitar el electrón donador a la banda de conducción (nivel de donador) es mucho menor a la requerida para excitar electrones que presentan enlaces covalentes. La energía necesaria para excitar el electrón donador la banda de conducción fácilmente puede ser provista por energía térmica a temperatura ambiente, dejando un átomo de P ionizado positivamente en el proceso. El electrón promovido del átomo donador a la banda de conducción se puede mover libremente aumentando la conductividad eléctrica del semiconductor, mientras que el átomo de P ionizado se queda fijo en la red cristalina. A este tipo de dopaje se le conoce como dopaje tipo n (por la carga negativa extra que aporta al semiconductor), y a sus respectivos dopantes se les conoce como donadores ya que donan electrones a la banda de conducción del semiconductor [26]. La Figura 4 muestra un esquema y un diagrama de bandas para un semiconductor tipo n.

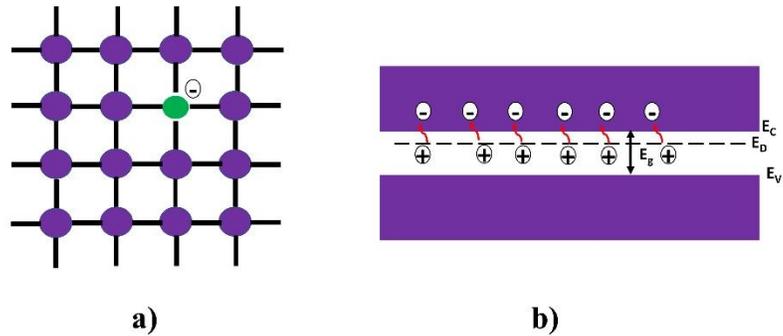


Figura 4. a) esquema, b) diagrama de bandas de un semiconductor tipo n.

En el caso de que el átomo de impureza (B) incorporado al semiconductor tetravalente sea del grupo III, los tres electrones de valencia disponibles en el átomo de B formarán enlaces covalentes con átomos en la red cristalina del semiconductor, dejando un enlace insatisfecho. La energía necesaria para que un electrón de la banda de valencia sea promovido al nivel disponible creado en la banda de energía prohibida y satisfaga el enlace faltante es suficientemente pequeña para ser suministrada por la energía térmica disponible a temperatura ambiente, dejando una vacancia de electrón (hueco) en la banda de valencia y un átomo de B cargado negativamente en el proceso. El hueco creado puede moverse libremente en la banda de valencia aumentando la conductividad eléctrica del semiconductor. A este tipo de dopaje se le conoce como dopaje tipo p (por la carga positiva que aporta al semiconductor), y a sus respectivos dopantes se les conoce como aceptores ya que aceptan electrones dejando huecos móviles en la banda de valencia del semiconductor [26]. La Figura 5 muestra un esquema y diagrama de bandas de un semiconductor tipo p.

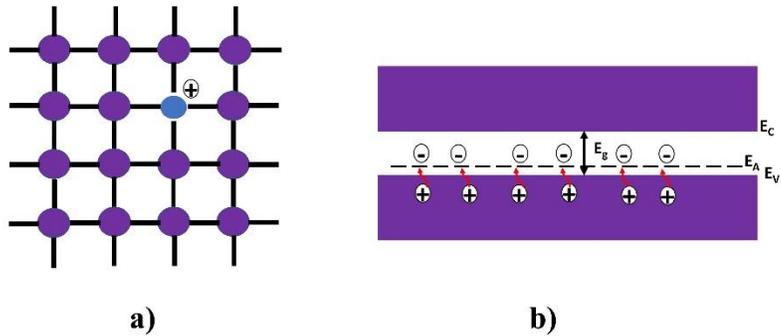


Figura 5. a) esquema, b) diagrama de bandas de un semiconductor tipo p.

Un semiconductor es eléctricamente neutro en equilibrio térmico, de tal manera que los electrones se encuentran distribuidos en distintos niveles energéticos creando cargas positivas y negativas localizadas, pero la densidad neta de carga es cero. Esta condición de neutralidad de carga es utilizada para determinar la densidad de electrones y huecos móviles en equilibrio térmico en función de la concentración de dopante [26]. Para un semiconductor tipo-n, la condición de neutralidad de carga se expresa matemáticamente por la fórmula:

$$n = p + N_D^+$$

Ecuación 1

Donde n y p son las densidades de electrones y huecos en las bandas de conducción y valencia en equilibrio respectivamente, N_D^+ es la densidad de donadores ionizados. Expresando la Ecuación 1 en términos de la densidad total de donadores N_D y la densidad de electrones en el nivel de donador, n_D se calcula con la fórmula:

$$n = p + (N_D - n_D)$$

Ecuación 2

Asumiendo ionización total de los donadores:

$$n = p + N_D$$

Ecuación 3

Expresando p como $\frac{n_i^2}{n}$, donde n_i^2 es la densidad de portadores de carga intrínseca:

$$n = \frac{n_i^2}{n} + N_D$$

Ecuación 4

La Ecuación 4 se puede expresar como:

$$n^2 - N_D n - n_i^2 = 0$$

Ecuación 5

Resolviendo la Ecuación 5:

$$n = \frac{N_D}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_D}{2}\right)^2 + n_i^2}$$

Ecuación 6

Para el rango de concentraciones de dopante comúnmente utilizadas (10^{16} - 10^{20} cm^{-3}), la densidad de donadores se encuentra muy por encima de la densidad de portadores de carga intrínseca [26], por lo que $N_D \gg n_i^2$, transformando la Ecuación 6 en:

$$n \approx N_D$$

Ecuación 7

Para un semiconductor tipo p la condición de neutralidad de carga resultaría en:

$$p^2 + n_i^2 + N_A = 0$$

Ecuación 8

Donde N_A es la densidad de aceptores, resolviendo la Ecuación 8:

$$p = \frac{N_A}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_A}{2}\right)^2 + n_i^2}$$

Ecuación 9

Aplicando la condición $N_A \gg n_i^2$:

$$p \approx N_A$$

Ecuación 10

2.4.1 Dopaje en Películas de Diamante Policristalino

Debido a su banda ancha (5.45 eV) el diamante sin dopar es un aislante eléctrico [5], por lo que no se puede utilizar como electrodo y limita su uso para dispositivos electrónicos. Sin embargo, al doparlo se pueden lograr conductividades eléctricas de tipo semiconductor e incluso semimetálico permitiendo aprovechar sus propiedades de dureza extrema, alta resistencia a la corrosión química de la mayoría de los ácidos y bases, alta biocompatibilidad y baja función de trabajo en la fabricación de electrodos para dispositivos termiónicos, de emisión de campo, biosensores, y baterías de iones de litio [6] [16] [27] [28] [20]. El átomo de B es el dopante más utilizado para obtener películas de diamante conductoras debido a su baja energía de activación (0.37 eV), resultando en un comportamiento tipo-p en la película [6]. Se ha logrado obtener películas de diamante con comportamiento tipo-n incorporando átomos de P o N [27] [5] [27]. En el caso de la incorporación de átomos de N, la alta conductividad obtenida no se debe a un dopaje sustitucional debido a la alta energía de activación del nitrógeno (1.7 eV), por lo que el mecanismo para obtener películas de diamante conductoras con impurezas de nitrógeno se

debe a su incorporación en las fronteras de grano presentes en películas de diamante policristalino, donando electrones libres al satisfacer enlaces tipo sp^2 . Auciello et al han demostrado altas conductividades eléctricas ($143 \Omega^{-1}cm^{-1}$) al incorporar átomos de N (con concentraciones de $\sim 10^{20}$ átomos de N/cm³) en las fronteras de grano de películas de diamante ultra nano cristalino (N-UNCD) [27] [28]. Debido al pequeño tamaño de grano del UNCD (3-5 nm), es el tipo de película de diamante policristalino que presenta mayor cantidad de fronteras de grano por lo que sería la mejor opción para la obtención de películas de diamante policristalino de alta conductividad eléctrica tipo n [16]. En la Tabla 2 se muestran dopantes comúnmente utilizados en el diamante con sus respectivas energías de activación [5].

Tabla 2. Dopantes Comúnmente Utilizados en el Diamante.

Dopante	Tipo	Energía de Activación (eV)
Boro (B)	p	0.37
Fósforo (P)	n	0.6
Nitrógeno (N)	n	1.7

2.5 Difusión Térmica

La difusión térmica es un proceso que se lleva a cabo a altas temperaturas en donde una sustancia (dopante) se difunde en una matriz (anfitrión) debido a movimiento térmico aleatorio. La fuerza motriz de este proceso es el gradiente de concentración y la dirección de difusión es de una región de mayor concentración (fuente) a una región de menor concentración (medio) [29].

El proceso de difusión térmica es comúnmente utilizado para difundir dopantes durante la fabricación de celdas fotovoltaicas y dispositivos electrónicos (diodos, transistores) a base de silicio, y por lo general se lleva a cabo en hornos donde se expone el silicio a dopar a una fuente de dopante a altas temperaturas por un tiempo determinado. La concentración

final y profundidad de dopante en el semiconductor se controla variando los tiempos y las temperaturas del proceso [29] [7] [12]. En este trabajo se propone un proceso análogo para dopar películas de UNCD por difusión térmica post crecimiento.

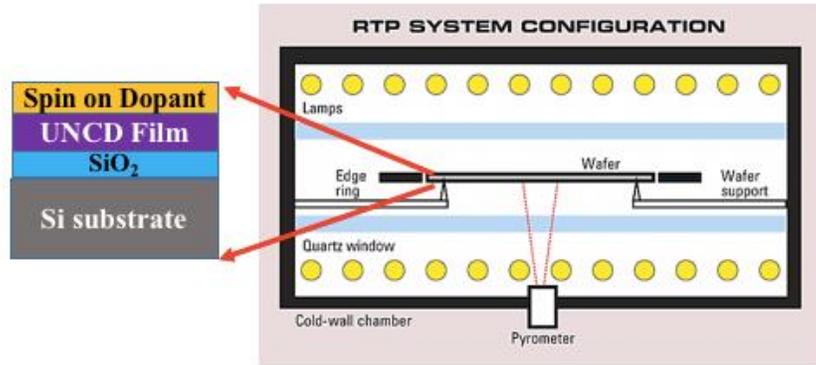


Figura 6 Esquema del proceso de difusión térmica utilizado en este trabajo para dopar películas de UNCD con átomos de B.

Los átomos difundidos en el medio (semiconductor) pueden ocupar lugares de sustitución o intersticiales. Solo los átomos que ocupan lugares de sustitución en el semiconductor aportan portadores de carga móviles actuando como dopantes [29].

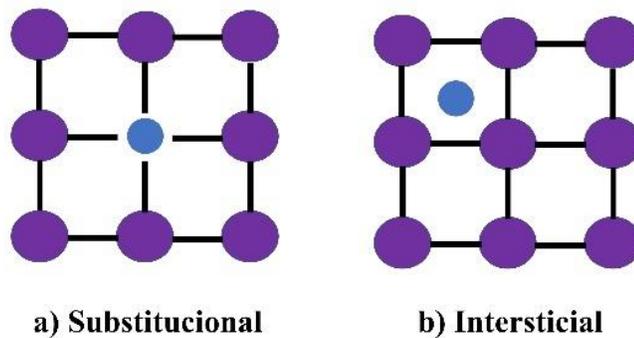


Figura 7 Esquema de átomo de impureza ocupando un lugar a) de sustitución, b) intersticial en el medio semiconductor.

El proceso de difusión térmica obedece la primera y la segunda ley de Fick [29]:

$$j_B = -D \frac{\partial C_B}{\partial x}$$

Ecuación 11 Primera ley de Fick

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2}$$

Ecuación 12 Segunda ley de Fick

Donde j_B es la densidad de flujo superficial difusiva de átomos dopantes en el medio, D es la difusividad del dopante en el medio (átomos de B en UNCD en el caso de este trabajo), C_B es la concentración del dopante (B), x es la profundidad medida desde la superficie del semiconductor, y t es el tiempo.

La primera ley de Fick (Ecuación 11) permite calcular el flux difusivo de átomos dopantes en función del gradiente de concentración, mientras que la segunda ley de Fick (Ecuación 12) permite calcular la concentración de dopante en función del tiempo y la posición (perfil de concentración).

Para obtener el perfil de concentración de un dopante en un semiconductor después de realizar un proceso de difusión térmica, se resuelve la segunda ley de Fick (Ecuación 12) para el caso de un sólido semi infinito con concentración constante en la superficie. En este modelo se asume que se dispone de mayor número de átomos de dopante en la fuente que los necesarios para alcanzar el perfil de concentración deseado y que el espesor de la película semiconductor es suficientemente grueso para que el dopante no alcance a penetrar toda la película, resultando en las siguientes condiciones de frontera [29]:

1. $C_B = C_s, x = 0, t > 0$
2. $C_B = 0, x > 0, t = 0$
3. $C_B \rightarrow 0, x \rightarrow \infty, t \geq 0$

Donde C_s es la concentración de saturación del dopante en el semiconductor. Resolviendo la Ecuación 12 para las condiciones mencionadas anteriormente, se obtiene:

$$C_B(x, t) = C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Ecuación 13 Solución de la Segunda ley de Fick para un cuerpo semi infinito.

Donde erfc es la función de error complementaria, la cual se define como:

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz$$

Ecuación 14

La difusividad de átomos de B en UNCD a distintas temperaturas se calculará ajustando la Ecuación 13 a los perfiles de concentración de átomos de B en las películas de UNCD medidos experimentalmente en este trabajo.

2.6 Emisión Termiónica

La emisión termiónica de electrones se produce cuando se calienta un metal o semiconductor a una temperatura suficientemente elevada para que algunos de los electrones de valencia puedan escapar de una barrera de potencial y sean emitidos al vacío. A mayor temperatura, más alta será la emisión electrónica, generando una corriente eléctrica cuando los electrones emitidos térmicamente son jalados por un potencial eléctrico (emisión termiónica). Si se utiliza el material caliente de donde se emiten los electrones como cátodo, y se aplica un potencial eléctrico entre él y un ánodo separados por un espacio vacío, el flujo de electrones emitidos generará una corriente eléctrica [30].

Para poder entender mejor el efecto termiónico, primero hay que definir algunos valores físicos, los cuales se pueden visualizar en la Figura 8. El ancho de banda del material E_g , se define como la diferencia entre el máximo de la banda de valencia E_V y el mínimo de la banda de conducción E_C , la afinidad electrónica X , se define como la diferencia entre la banda de conducción y el nivel de vacío E_{Vac} , por lo que representa la cantidad de energía requerida para expulsar un electrón al vacío partiendo de la banda de conducción. El nivel

de Fermi, E_F , se define como el nivel de energía que los electrones tienen un 50% de probabilidad de ocupar, siempre se encuentra entre la banda de valencia y la banda de conducción, y su posición está relacionada al tipo y concentración de dopante en el semiconductor. Como en un semiconductor ideal no pueden existir niveles energéticos dentro del ancho de banda prohibida, el nivel de Fermi E_F , se puede considerar como la energía promedio de los electrones. Al incorporar un dopante, el nivel de Fermi se recorre a un nivel muy cercano al nivel de donador o aceptador por dopaje tipo p y n respectivamente. Esto se debe a que las concentraciones típicas de dopantes (10^{16} - 10^{20}) se encuentran muy por encima de la densidad de portadores de carga en un semiconductor intrínseco, provocando que la energía promedio de los portadores y por lo tanto el nivel de Fermi se encuentre muy cercana al nivel de energía de donador o aceptador [26]. Finalmente, la función de trabajo Φ , se define como la diferencia entre el nivel de Fermi E_F y el nivel de vacío E_{Vac} , por lo que la función de trabajo sería la energía promedio necesaria para emitir un electrón del material al vacío [30] [31].

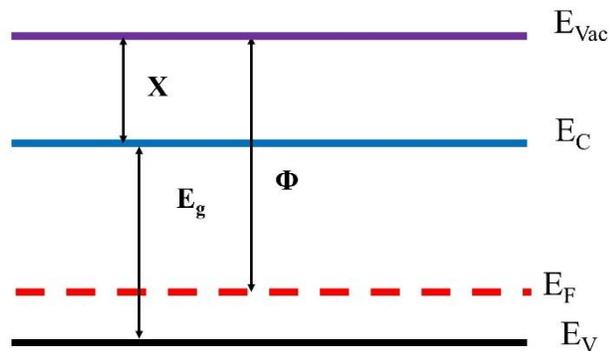


Figura 8 Diagrama de Energía de un Semiconductor.

De la Figura 8, se puede observar que la función de trabajo Φ , está dada por:

$$\Phi = E_g + X - (E_F - E_V) = E_{Vac} - E_F$$

Ecuación 15

La Ecuación 15 indica que la función de trabajo disminuye al disminuir la afinidad electrónica y al aumentar el nivel de Fermi. Como el nivel de Fermi se puede modular con la concentración y tipo de dopante utilizado, por lo tanto la función de trabajo también [31].

La densidad de corriente J generada por emisión termiónica se puede calcular utilizando la ecuación de Richardson, la cual se puede derivar a partir de propiedades básicas de electrones en metales y semiconductores [30].

Teniendo un flujo de electrones emitidos térmicamente con una carga q en la dirección x , y considerando espacio vacío enfrente de la placa del material, se tiene:

$$J = \int qn(E)v_x(E)dE$$

Ecuación 16

Donde $n(E)$ es la densidad de electrones por unidad de energía, $v_x(E)$, es la velocidad de los electrones en la dirección x . La densidad de electrones se puede calcular como:

$$n(E) = g(E)f(E)$$

Ecuación 17

Donde $g(E)$ es la densidad de estados y $f(E)$ es la probabilidad de encontrar un electrón en un estado energético E . Dado que los electrones son fermiones, obedecen la estadística de Fermi-Dirac, por lo que:

$$g(E) = \frac{8\sqrt{2}\pi}{h^3} m^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

Ecuación 18

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{-\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)}}$$

Ecuación 19

Como solo los electrones con energías mucho mayores a E_F serán emitidos, $f(E)$, se transforma en:

$$f(E) = e^{-\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)}$$

Ecuación 20

Sustituyendo en la Ecuación 16, se obtiene:

$$J = \frac{8\sqrt{2}\pi}{h^3} m^{\frac{3}{2}} q e^{\frac{E_F}{kT}} \int E^{\frac{1}{2}} e^{-\left(\frac{E}{kT}\right)} v_x(E) dE$$

Ecuación 21

Expresando E en términos de velocidad e integrando desde una velocidad mínima

necesaria para que los electrones se escapen al vacío: $v_{x \min} = \sqrt{\frac{2E_{vac}}{m}}$

$$J = \left(\frac{4\pi q m k^2}{h^3} \right) T^2 e^{-\left(\frac{E_{vac} - E_F}{kT}\right)}$$

Ecuación 22

Agrupando todas las constantes en una sola, y sustituyendo Ecuación 15 en Ecuación 22, finalmente se obtiene la ecuación de Richardson:

$$J = AT^2 e^{-\left(\frac{\Phi}{kT}\right)}$$

Ecuación 23

Donde A , es la constante de Richardson, T es la temperatura absoluta del material, Φ es la función de trabajo y k es la constante de Boltzmann.

La emisión termiónica se puede usar para la conversión de energía térmica solar a energía eléctrica, permitiendo la conversión directa de energía térmica a eléctrica sin tener que pasar por la conversión de energía térmica a trabajo mecánico, reduciendo las pérdidas energéticas [32]. En un convertidor termiónico solar se utiliza concentración solar (~1000 soles) para que el cátodo emisor pueda alcanzar las temperaturas adecuadas para la emisión de electrones. Siendo un motor térmico, la eficiencia de un convertidor termiónico estaría limitada por la eficiencia de Carnot, por lo que la eficiencia máxima teórica de conversión de un dispositivo termiónico solar estaría dada por [32]:

$$\eta = \left(1 - \frac{\sigma T_C^4}{P_{sol}}\right) \left(1 - \frac{T_A}{T_C}\right)$$

Ecuación 24.

Donde T_C es la temperatura del cátodo emisor, T_A es la temperatura del ánodo colector y P_{sol} es la potencia solar irradiada en el cátodo. Para una temperatura ambiente de 300K y una potencia solar de 1000 soles ($\sim 1000 \text{ kW/m}^2$) se obtiene una temperatura óptima del cátodo emisor de 1107K (834°C) resultando en una eficiencia teórica máxima de $\sim 66.7\%$. La Figura 9 muestra un esquema de un convertidor termiónico solar.

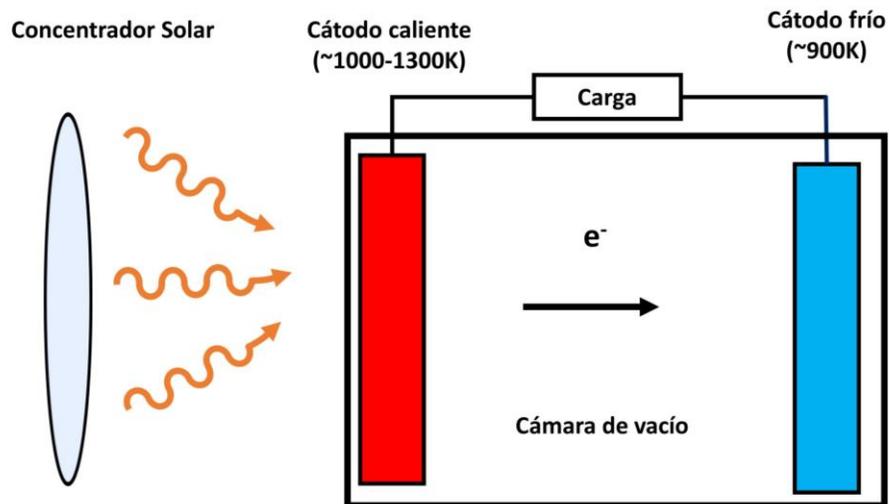


Figura 9. Esquema de un convertidor termiónico solar.

2.7 Emisión Termiónica Foto Asistida (PETE, por sus siglas en inglés)

La emisión termiónica asistida por fotones (PETE, por sus siglas en inglés) combina los efectos fotovoltaicos y termiónicos en un solo proceso, aumentando la eficiencia energética en concentradores solares [33].

El efecto PETE se produce en tres pasos:

1. Los electrones en la banda de valencia del cátodo son excitados por radiación solar a la banda de conducción [33].

2. Rápidamente alcanzan el equilibrio térmico dentro de la banda de conducción y se difunden en el cátodo [33].
3. Los electrones que llegan a la superficie con energía mayor a la afinidad electrónica son emitidos [33].

Un dispositivo PETE tiene el mismo diseño que un dispositivo termiónico convencional, a excepción que el cátodo está hecho de un semiconductor, lo cual le permite aprovechar la energía cuántica (efecto fotoeléctrico) de la luz, disminuyendo la barrera necesaria para la emisión termiónica por medio de transiciones electrónicas cuando el electrodo absorbe fotones con energías mayores o iguales al ancho de banda prohibida. la Figura 10 muestra un diagrama de energía para este arreglo [33].

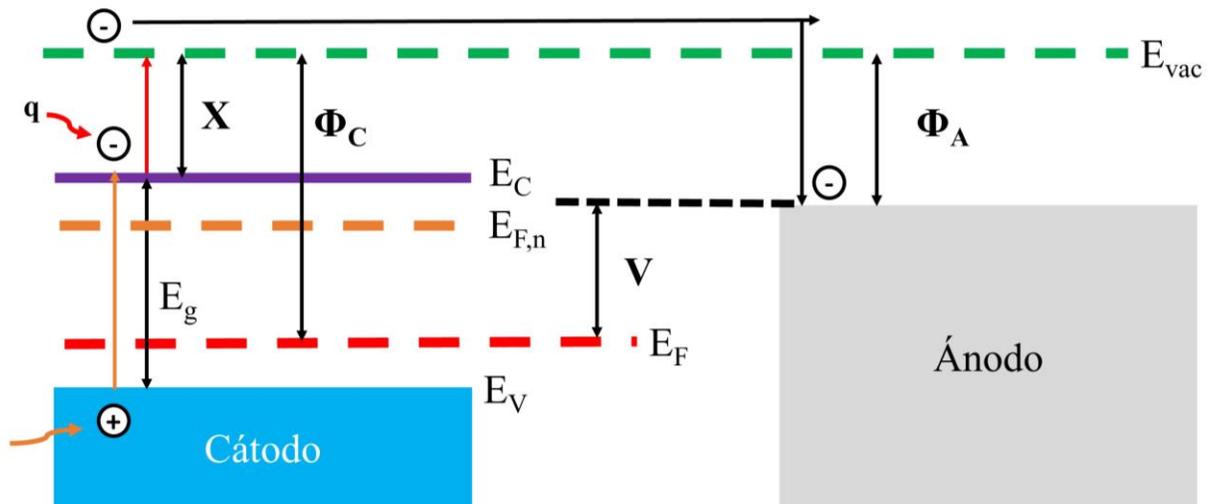


Figura 10 Diagrama de Energía para un sistema PETE, Donde X es la afinidad electrónica, Φ_A y Φ_C son las funciones de trabajo del ánodo y cátodo respectivamente, E_g es el band gap del cátodo semiconductor, E_F es el nivel de Fermi, y $E_{F,n}$ es el cuasi nivel de Fermi [33].

En el diagrama mostrado en la Figura 10, se puede apreciar que la barrera de potencial que deben cruzar los electrones para escaparse al vacío disminuye, por lo que la densidad de corriente emitida por el cátodo estaría dada por:

$$J_C = A_C T^2 e^{-\left(\frac{\Phi_C - (E_{F,n} - E_F)}{kT}\right)} = e(n + \delta n) \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{-\frac{X}{kT}}$$

Ecuación 25

Donde el cuasi nivel de Fermi se puede calcular con:

$$E_{F,n} = E_F + kT \ln \left(\frac{n}{n_{eq}} \right)$$

Ecuación 26

Donde n , es la concentración de electrones en el cátodo, y n_{eq} , es la concentración de electrones de equilibrio en el cátodo.

En la Ecuación 25 se puede apreciar que la contribución del efecto fotónico (promoción de electrones a la banda de conducción al absorber fotones con energías iguales o mayores al ancho de banda prohibida) en el dispositivo es bajar la barrera de energía requerida para emitir electrones en el vacío por $E_{F,n} - E_F$ [33].

Estudios teóricos han demostrado que la eficiencia máxima teórica de conversión para un dispositivo tipo PETE es de alrededor del 52% bajo una concentración solar de 1000 soles. Adicionando un motor térmico secundario este límite puede subir hasta ~70% utilizando un material con ancho de banda prohibida y función de trabajo adecuados [32].

2.8 Películas de Diamante Policristalino como Cátodo Emisor de Electrones

Las películas de diamante policristalino poseen varias propiedades que las hacen excelentes candidatas para su uso como cátodos emisores de electrones en sistemas termiónicos y PETE como afinidad electrónica negativa, cuando la superficie de diamante es terminada en átomos de H [3], induciendo baja función de trabajo, con valores reportados de hasta 1.29 eV [1] [10], conductividad eléctrica desde nivel semiconductor hasta metálico para películas de UNCD dopadas con átomos de B o con átomos de N incorporados a sus fronteras de grano [16] [27] [6]. La combinación de estas propiedades permite obtener altas corrientes de emisión a temperaturas relativamente bajas al utilizar películas de diamante como cátodo emisor [1] [28]. Sin embargo, el alto ancho de banda prohibida que presenta el diamante (5.54 eV) [5] dificulta el aprovechamiento de la energía solar para dispositivos tipo PETE, por lo que para fabricar el cátodo emisor se propone crecer una película de diamante policristalino sobre un sustrato de silicio cuyo band gap de 1.1 eV permitiría

absorber una alta fracción del espectro solar [34] mientras que la película de diamante actuaría como superficie emisora de electrones. En la Figura 11 se muestra el espectro solar con los valores de band gap del diamante y el silicio señalados en la gráfica, se puede apreciar cualitativamente que el sustrato de silicio es crítico para la absorción del espectro solar al utilizar películas de diamante como cátodos emisores.

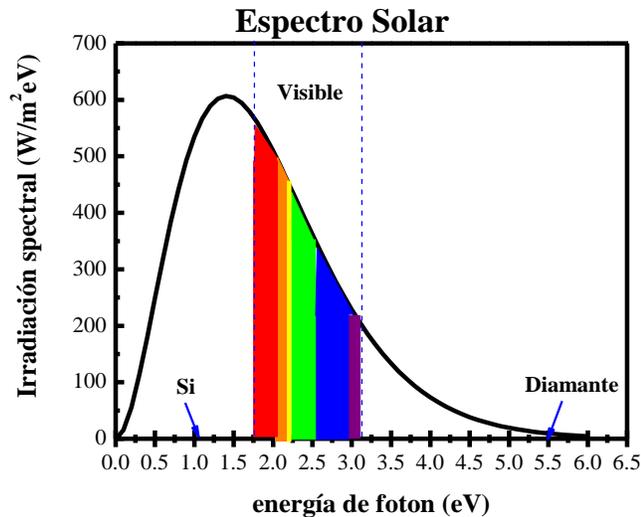


Figura 11. Espectro solar en términos de energía de fotón, donde se señalan los valores de ancho de banda prohibida del diamante y el silicio.

2.9 Técnicas de Caracterización Utilizadas

2.9.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una espectroscopía vibracional postulada por Smekal en 1921 y observada experimentalmente por primera vez por Sir C.V. Raman en 1928. El efecto Raman se relaciona a la perturbación de la nube electrónica del material a medir por el campo eléctrico de la radiación electromagnética incidente, provocando la separación periódica de cargas eléctricas en el enlace a medir induciendo un momento dipolar. Este momento dipolar oscilante resulta en la dispersión de luz, el cual puede ser dispersado con la misma frecuencia que el haz incidente (dispersión elástica o Rayleigh), o con una

frecuencia distinta al haz incidente (dispersión inelástica), siendo el efecto Raman un tipo de dispersión inelástica [35]. Un esquema de las posibles dispersiones de luz que se pueden observar durante el efecto Raman se muestra en la Figura 12.

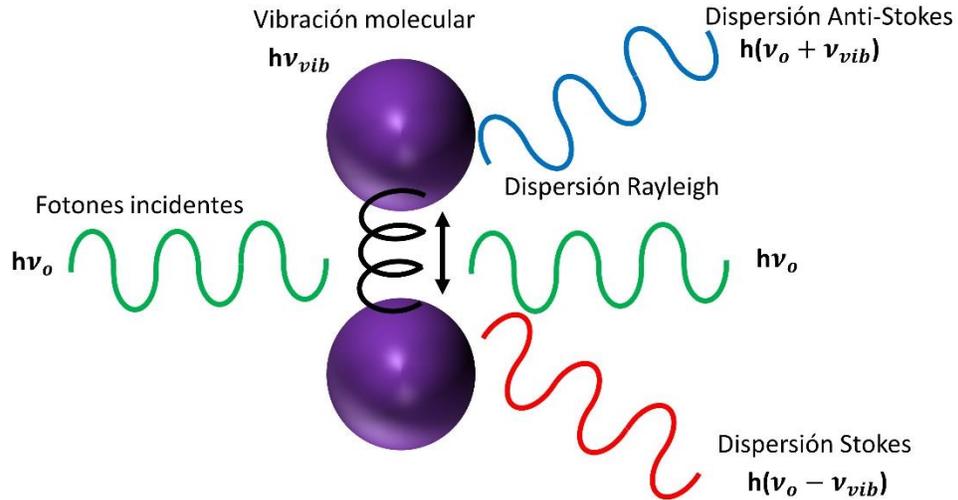


Figura 12. Esquema de las vibraciones moleculares observadas durante el efecto Raman.

Como se describió anteriormente, una onda electromagnética incidente induce un momento dipolar durante la interacción luz-materia [36]. La magnitud del momento dipolar inducido se puede expresar como:

$$P = \alpha E$$

Ecuación 27

Donde P es la magnitud del momento dipolar inducido, α es la polarizabilidad del enlace medido, E es la magnitud campo eléctrico de la radiación electromagnética incidente y t es el tiempo. Para una onda electromagnética, la magnitud del campo eléctrico está dada por:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Ecuación 28

Sustituyendo la Ecuación 28 en la Ecuación 27:

$$P = \alpha E_o \cos (2\pi\nu_o t)$$

Ecuación 29

Como la habilidad para perturbar la nube electrónica de una estructura molecular depende de la ubicación relativa de los átomos individuales, esto resulta que la polarizabilidad sea una función de la posición de los átomos constituyentes [36]. Para desplazamientos pequeños, la polarizabilidad como función de la posición r se puede aproximar con una serie de Taylor, resultando en:

$$\alpha = \alpha_o + \frac{\partial\alpha}{\partial r}(r_o)dr$$

Ecuación 30

Donde r_o y α_o son la posición y polarizabilidad en equilibrio respectivamente. Para cada enlace químico, los átomos individuales están confinados a modos vibracionales cuantizados, donde la energía vibracional E_{vib} para un modo en particular está dada por [36]:

$$E_{vib} = \left(j + \frac{1}{2}\right) h\nu_{vib}$$

Ecuación 31

Donde j es un número cuántico vibracional ($j= 0,1,2, 3, \dots$), h es la constante de Planck y ν_{vib} es la frecuencia de un modo vibracional dado. Por lo tanto, el desplazamiento físico de los átomos dr estaría dado por la ecuación del oscilador armónico:

$$dr = r_o \cos (2\pi\nu_{vib}t)$$

Ecuación 32

Sustituyendo la Ecuación 32 en la Ecuación 30 resulta en:

$$\alpha = \alpha_o + \frac{\partial\alpha}{\partial r}(r_o)r_o \cos (2\pi\nu_{vib}t)$$

Ecuación 33

Sustituyendo la Ecuación 33 en la Ecuación 29:

$$P = \alpha_o E_o \cos(2\pi\nu_o t) + \alpha_o E_o r_o \frac{\partial \alpha}{\partial r}(r_o) \cos(2\pi\nu_o t) \cos(2\pi\nu_{vib} t)$$

Ecuación 34

Utilizando la identidad trigonométrica $\cos x \cos y = \frac{1}{2} [\cos(x - y) + \cos(x + y)]$:

$$P = \alpha_o E_o \cos(2\pi\nu_o t) + \frac{1}{2} \alpha_o E_o r_o \frac{\partial \alpha}{\partial r}(r_o) \{ \cos[2\pi(\nu_o - \nu_{vib})t] + \cos[2\pi(\nu_o + \nu_{vib})t] \}$$

Ecuación 35

La Ecuación 35 muestra que los momentos dipolares inducidos son creados en tres distintas frecuencias ν_o , $\nu_o - \nu_{vib}$ y $\nu_o + \nu_{vib}$, resultando en la dispersión de la luz en esas mismas tres frecuencias. La primera frecuencia consiste en la dispersión elásticas también conocida como la dispersión Rayleigh, mientras que las últimas dos frecuencias consisten en la dispersión Raman donde la radiación electromagnética incidente es dispersada a una frecuencia menor $\nu_o - \nu_{vib}$ (dispersión Stokes) o a una frecuencia mayor $\nu_o + \nu_{vib}$ (dispersión anti-Stokes). Una condición necesaria para poder observar el efecto Raman es que $\frac{\partial \alpha}{\partial r}(r_o) \neq 0$, la cual es una regla de selección. La interpretación física de esta regla de selección es que el desplazamiento atómico de un modo de vibración dado debe provocar un cambio en la polarizabilidad del material para ser observado por espectroscopía Raman [36].

Desde el punto de vista cuántico, la dispersión Raman se puede visualizar como un proceso de absorción y reemisión de fotones al interactuar la radiación electromagnética con la materia. En el caso de la dispersión Stokes, el electrón se encuentra en el estado base vibracional, absorbe un fotón con energía $h\nu_o$ y en el proceso es promovido a un estado electrónico virtual. Posteriormente, el electrón se relaja en el primer estado excitado de

energía vibracional emitiendo un fotón con energía $h(\nu_o - \nu_{vib})$, la diferencia de energía entre el fotón incidente y el emitido es igual a un cuanto de energía vibracional. En el caso de la dispersión anti-Stokes, el electrón se encuentra inicialmente en un estado excitado de energía vibracional, absorbe un fotón con energía $h\nu_o$ y en el proceso es promovido a un estado virtual. Posteriormente, el electrón se relaja en el estado base vibracional emitiendo un fotón con energía $h(\nu_o + \nu_{vib})$ [35]. La Figura 13 muestra un esquema de las transiciones electrónicas observadas durante la dispersión Raman.

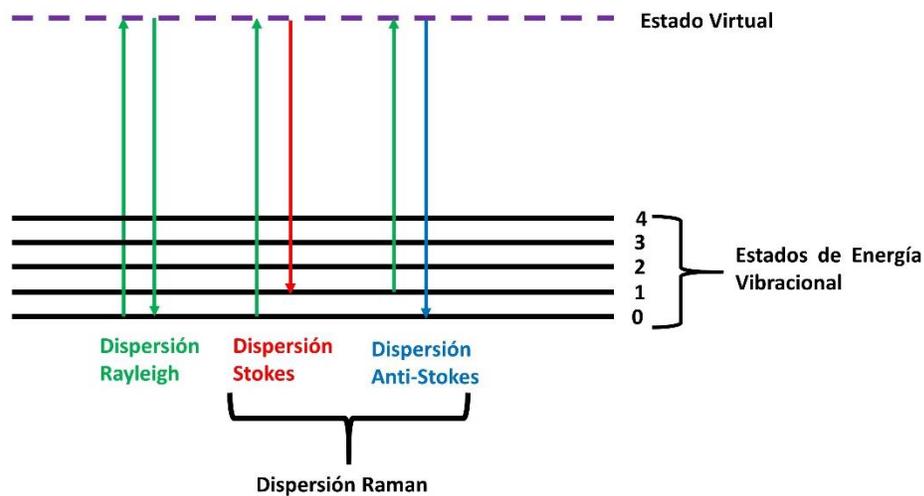


Figura 13. Esquema de las transiciones electrónicas observadas durante la dispersión Raman.

El estado electrónico virtual por lo general no es un estado electrónico real, si no una función compuesta involucrando a los estados energéticos posibles, vibracional, rotacional y electrónico. Cuando la energía de la radiación electromagnética incidente coincide con un estado electrónico real como por ejemplo en ancho de la banda prohibida de un semiconductor, el área de sección transversal para la dispersión Raman aumenta en varios órdenes de magnitud. A este fenómeno se le conoce como resonancia Raman y provoca que la intensidad de la señal de Raman asociada a esa transición aumenta hasta por un factor de 10^6 con respecto a la señal convencional de Raman [36] [35]. Por lo general la dispersión Raman es un fenómeno débil en donde aproximadamente 1 de cada 10^{11} fotones lo experimentan, por lo que se requieren altas concentraciones de luz para poder observarlo,

por lo que normalmente se utiliza un láser como fuente de luz en los espectrómetros Raman [35]. La espectroscopía Raman es una de las técnicas fundamentales al caracterizar películas delgadas basadas en carbono ya que puede distinguir entre distintos alótropos del carbono como diamante, grafito, grafeno y carbón amorfo, y además proporciona información sobre los enlaces químicos formados en la frontera de grano para el caso de películas de diamante policristalino [37] [38].

2.9.2 Difracción de Rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés)

La difracción es la dispersión de una onda al pasar por una rendija de un tamaño dentro del orden de magnitud de su longitud de onda. Dado que un cristal está formado por un arreglo periódico de átomos (red cristalina), los rayos-X pueden difractar al pasar por un cristal ya que las distancias interplanares de los cristales se encuentran dentro del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos-X ($\sim 1-2 \text{ \AA}$). Este principio permite determinar la estructura cristalina de un material, ya que permite medir indirectamente las distancias interplanares de las familias de planos que forman su estructura cristalina las cuales son únicas para cada cristal. Para que pueda suceder la difracción de rayos-X, en la trayectoria que recorre el haz incidente al pasar por una familia de planos paralelos debe haber un número entero de longitudes de onda (ver Figura 14) [39].

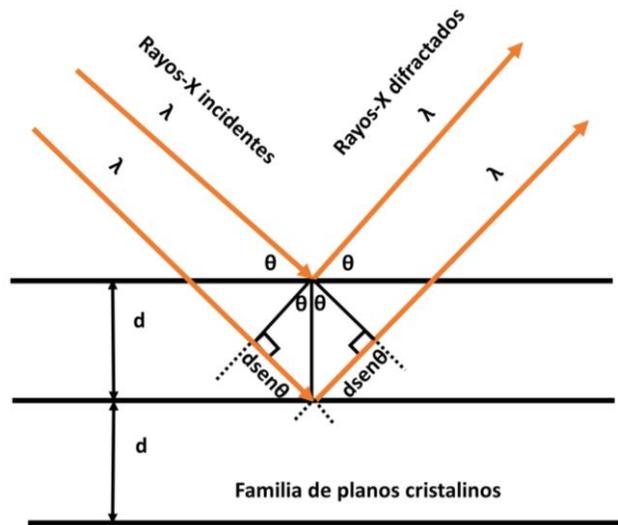


Figura 14. Esquema de rayos-X siendo difractados al pasar por una familia de planos cristalinos.

Observando la Figura 14, se puede plantear la condición necesaria para observar la difracción como:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Ecuación 36

Donde n es un número entero, d es la distancia interplanar de una familia de planos cristalinos y θ es el ángulo de difracción. La Ecuación 36 es conocida como la Ley de Bragg, la cual es una condición necesaria para poder observar la difracción de rayos-X, la cual se puede utilizar para determinar las distancias interplanares al conocer el ángulo de difracción. Una familia de planos cristalinos $(h k l)$ en una red cúbica se relaciona con la distancia interplanar de acuerdo con la siguiente ecuación [39]:

$$d = \frac{a_o}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Ecuación 37

Donde a_o es la constante de red del cristal y $(h k l)$ son los índices de Miller de una familia de planos cristalinos.

La ley de Bragg determina las difracciones posibles $(h k l)$ para una red cristalina, mientras que las intensidades de dichas difracciones dependen del tipo de átomos y distribución de átomos en la red. Dicha intensidad de difracción se puede expresar por medio de un factor de estructura $F_{h k l}$, el cual por lo general es un número complejo y su módulo se define como [39]:

$$|F_{h k l}| = \frac{\text{amplitud de la onda dispersada por todos los átomos en una celda unitaria}}{\text{amplitud de la onda dispersada por un electrón}}$$

Ecuación 38

Expresando la Ecuación 38 en términos matemáticos [39]:

$$F_{h k l} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Ecuación 39

Donde f_j es el factor de dispersión atómico, $h k l$ son los índices de Miller para una familia de planos cristalinos y x_j, y_j, z_j son las coordenadas espaciales de un átomo dado en la red cristalina. Para átomos idénticos la Ecuación 39 se simplifica a la ecuación:

$$F_{h k l} = f \sum_{j=1}^N e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Ecuación 40

Definiendo un nuevo término S :

$$S = \sum_{j=1}^N e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Ecuación 41

Para una red cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés), las coordenadas de los puntos de red son: $(0,0,0)$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$. Sustituyendo estas coordenadas en la Ecuación 41 resulta en la siguiente regla de selección [39]:

$$S_{\text{FCC}} = \begin{cases} 4 & (h,k,l) \text{ todos pares ó todos impares} \\ 0 & (h,k,l) \text{ paridades mixtas} \end{cases}$$

Ecuación 42

La Ecuación 42 indica que para una estructura FCC solo los planos cristalinos cuyos índices de Miller $(h k l)$ que sean o todos pares o todos impares van a poder ser detectados por la técnica de XRD. La estructura cristalina del diamante es una estructura FCC con una base de $(0, 0, 0)$ y $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, resultando en condiciones adicionales en la regla de selección [39]:

$$S_{\text{Diamante}} = \begin{cases} 4(1\pm i) & (h k l) \text{ todos impares} \\ 8 & h+k+l=4n, \text{ todos pares} \\ 0 & h+k+l \neq 4n, \text{ todos pares} \\ 0 & (h k l) \text{ paridades mixtas} \end{cases}$$

Ecuación 43

2.9.3 Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés)

La espectroscopía de fotoelectrones por Rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés), es un método analítico que determina la energía de amarre de los electrones en los niveles principales de los átomos de un material. Dicha energía de amarre depende de la fuerza electrostática de atracción entre electrón-núcleo y de las interacciones electrón-electrón, por lo que es característica de cada elemento químico; por lo que esta técnica proporciona

información tanto cuantitativa como cualitativa de la composición química en el material analizado. La técnica de XPS se basa en el efecto fotoeléctrico, en donde la muestra a analizar se coloca en una cámara de vacío y posteriormente es irradiada con rayos-X, los átomos irradiados emiten electrones (fotoelectrones) después de la absorción de un fotón de rayos-X por un electrón en los niveles principales. Los fotoelectrones emitidos cerca de la superficie de la muestra se escapan al vacío y la energía cinética con la que fueron emitidos puede ser medida por medio de un detector. Conociendo la energía de los fotones de rayos-X utilizados y la energía cinética con la que fueron emitidos los fotoelectrones, se puede obtener la energía de amarre a la que estaba sometida el fotoelectrón antes de ser emitido, la cual es característica de cada elemento químico. El número de electrones emitidos a una energía cinética dada está relacionado con la concentración del átomo emisor en el material siendo analizado, mientras que la energía de amarre estaría dada por [35]:

$$E_B = h\nu - E_K$$

Ecuación 44

Donde E_B es la energía de amarre, $h\nu$ es la energía del fotón de rayos-X y E_K es la energía cinética con la que fue emitido el fotoelectrón. La energía de amarre de un electrón varía con el tipo de átomo al que está asociado (cambio de carga nuclear) y también con otros átomos enlazados a su átomo de origen (enlaces químicos alteran la distribución de electrones en el átomo de interés). Por lo tanto, la técnica de XPS además de determinar la composición elemental del material analizado, también proporciona información sobre los enlaces químicos y estados de oxidación en que se encuentran los átomos que conforman el material; ya que dichos cambios en estado químico se ven reflejados en un cambio en la energía de amarre con respecto al átomo en forma elemental. La Figura 15 muestra un esquema de la emisión de fotoelectrones durante el análisis de XPS.

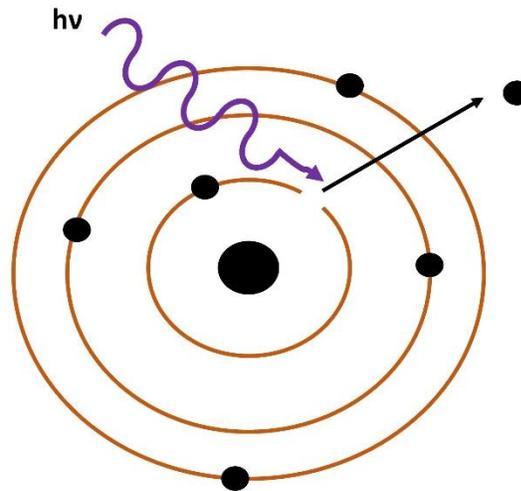


Figura 15. Esquema de la emisión de fotoelectrones durante el análisis de XPS.

La técnica de XPS puede identificar todos los elementos químicos en un material (excepto H y He) presentes en una concentración atómica $>0.1\%$ en una profundidad de ~ 10 nm a partir de la superficie. También es posible obtener una cuantificación aproximada de la composición elemental en la superficie (error $\sim \pm 10\%$) por medio de las intensidades relativas de los picos asociados a cada elemento químico en el espectro de la muestra, y la composición química de cientos de nanómetros de profundidad en del material se puede obtener por medio de erosión iónica (perfil a profundidad) [35].

2.9.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), es una de las técnicas de microscopía más utilizadas en la caracterización de la superficie de materiales ya que permite observar resoluciones por encima del límite de microscopios ópticos debido a la pequeña longitud de onda del electrón (~ 0.17 nm) para un haz de electrones de 100 keV. El principio básico del SEM consiste en enfocar un haz de electrones con energías típicas de 30-100 keV en una posición con un diámetro en el orden de milésimas de centímetro. Este haz de electrones es barrido en un patrón lineal (*raster*) sobre la superficie,

la imagen final está formada típicamente por $\sim 1000 \times 1000$ o más de estos puntos individuales [40].

Los electrones pueden interactuar con el material por medio de dispersiones elásticas e inelásticas. En las dispersiones elásticas los electrones son dispersados sin perder energía, mientras que en las dispersiones inelásticas los electrones pierden energía, por lo general en colisiones con electrones en los orbitales alrededor de los núcleos de átomos, resultando en la eyección de esos electrones, conocidos como electrones secundarios. Los electrones secundarios tienen energías relativamente bajas ($\sim 2.5\text{eV}$) y tienden a ser emitidos únicamente desde las primeras decenas de nanómetros desde la superficie. Estos electrones proveen información de la morfología de la superficie del material analizado, formando las imágenes de SEM. Otra señal importante son los rayos-X característicos, los cuales son emitidos durante la estabilización de los átomos ionizados. La energía del rayo-X emitido es característica de cada elemento ionizado, por lo que la espectroscopía de energía dispersada de rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés) permite realizar un mapeo de la composición elemental en el material [38].

2.9.5 Mediciones Eléctricas por Efecto Hall

El efecto Hall resulta de las fuerzas que ejercen campos eléctricos y magnéticos sobre cargas en movimiento (portadores de carga en el caso de semiconductores). El efecto Hall se puede utilizar para determinar en un material semiconductor su carácter (p o n), su resistividad eléctrica, la densidad y movilidad de portadores de carga mayoritarios. Al realizar mediciones de efecto Hall sobre un semiconductor, se aplica una corriente I_x sobre el material, y de forma simultánea se le somete a un campo eléctrico perpendicular a la corriente aplicada (en la dirección “z” en este caso) [26]. La Figura 16 muestra un esquema de un arreglo experimental de mediciones Hall sobre un material semiconductor de espesor “d”.

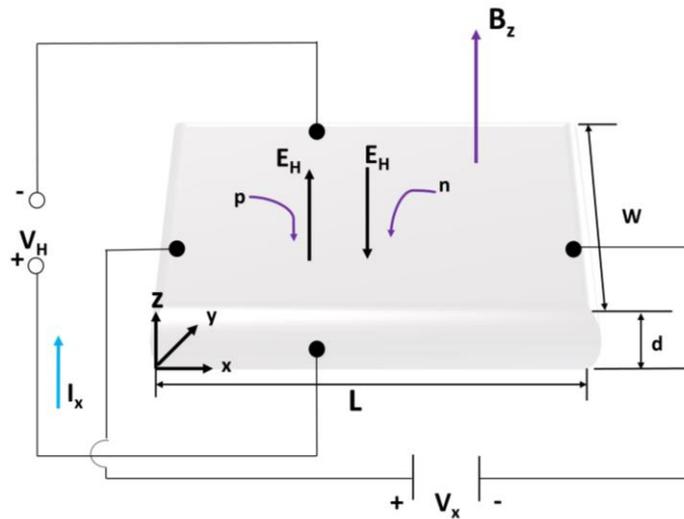


Figura 16. Esquema de un arreglo experimental para realizar mediciones Hall.

Durante el efecto Hall, el campo magnético aplicado ejercerá una fuerza de Lorentz sobre los electrones y huecos móviles en el semiconductor [26]:

$$\mathbf{F} = e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

Ecuación 45

Donde \mathbf{F} es la fuerza de Lorentz, e es la carga elemental, \mathbf{v} es la velocidad de arrastre de los portadores de carga y \mathbf{B} es el campo magnético aplicado. La fuerza experimentada por los portadores de carga es en la dirección “y”, lo cual resultará en una acumulación de carga eléctrica en la superficie del material, positiva para un semiconductor tipo p, negativa para un semiconductor tipo n. Esta acumulación de carga eléctrica inducirá un campo eléctrico (campo de Hall, E_H) perpendicular al campo magnético aplicado. En equilibrio, las fuerzas ejercidas por el campo magnético aplicado y el campo eléctrico inducido sobre los portadores de carga móviles quedarían perfectamente balanceadas. Resultando en la siguiente ecuación [26]:

$$eE_H = evB$$

Ecuación 46

El campo eléctrico inducido, produce un voltaje Hall V_H , el cual se puede expresar como [26]:

$$V_H = E_H W$$

Ecuación 47

Sustituyendo la Ecuación 47 en la Ecuación 46 resulta en:

$$V_H = vWB$$

Ecuación 48

Recordando que la velocidad de arrastre de los portadores de carga para un semiconductor tipo p está dada por [26]:

$$v = \frac{J}{ep} = \frac{I}{epWd}$$

Ecuación 49

Sustituyendo la Ecuación 49 en la Ecuación 48:

$$V_H = \frac{IB}{epd}$$

Ecuación 50

Por lo que la densidad de huecos móviles se calcularía con la siguiente ecuación:

$$p = \frac{IB}{eV_H d}$$

Ecuación 51

Una vez conocida la densidad de huecos móviles, la movilidad estaría dada por [26]:

$$\mu_p = \frac{IL}{epV_x Wd}$$

Ecuación 52

Repitiendo los cálculos para un semiconductor tipo n, la densidad y movilidad de electrones móviles estarían dadas por [26]:

$$n = -\frac{IB}{ed}$$

Ecuación 53

$$\mu_n = -\frac{IL}{epV_x Wd}$$

Ecuación 54

La resistividad eléctrica ρ del material se calcula con la ecuación del método de cuatro puntas de contacto [26]:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \left(\frac{V_x}{I_x} \right)$$

Ecuación 55

3. Materiales y Métodos

3.1 Efecto de la Composición de Gases Precursores, Presión y Potencia de Microondas sobre la Rapidez de Crecimiento y Tamaño de Grano en las Películas de Diamante Policristalino

Se realizó un estudio detallado para optimizar la rapidez de crecimiento y modular el tamaño de grano de las películas de diamante crecidas por medio de la técnica de MPCVD, variando la presión, composición de los gases precursores y potencia de microondas. El estudio se realizó en los laboratorios de la Universidad de Texas en Dallas (UTD, por sus siglas en inglés), utilizando un reactor MPCVD marca IPLAS de 915 MHz con capacidad para crecimiento de películas de diamante sobre sustratos de hasta 200 mm de diámetro (ver Figura 2). Los depósitos de películas de diamante se hicieron sobre sustratos de silicio (1 0 0) tipo-p, los cuales fueron sembrados previamente por medio de un baño ultrasónico en una suspensión de partículas de nano-diamante/metanol con el objetivo de crear centros de nucleación en la superficie para inducir la nucleación y crecimiento de las películas de diamante. En todas las series experimentales realizadas en este estudio se mantuvieron fijos los siguientes parámetros: la concentración de metano (CH_4), tiempo de crecimiento y temperatura del sustrato. Los valores de estos parámetros se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros Fijos en el Estudio

Concentración de metano (CH_4)	2%
Temperatura del sustrato	700°C
Tiempo de crecimiento	2h

En este estudio se realizaron cuatro series experimentales distintas con el objetivo obtener recetas con una rapidez de crecimiento óptima para todo el intervalo de tamaño de grano (desde 3-5 nm hasta $\sim 1\mu\text{m}$) de diamante policristalino.

En la serie experimental 1 se varió la concentración de argón (Ar) e hidrógeno (H₂) durante el crecimiento manteniendo la presión a 20 mbar y la potencia de microondas a 1900 W.

En la serie experimental 2 se varió la presión durante el crecimiento manteniendo la composición de gases precursores y la potencia de microondas fijos.

En la serie experimental 3 se volvió a variar la concentración de argón (Ar) e hidrógeno (H₂) durante el crecimiento, pero la presión se mantuvo a 60 mbar, y finalmente en la serie experimental 4 se varió la potencia de microondas manteniendo la composición de gases precursores y la presión fija. La Tabla 4 muestra los parámetros utilizados en cada serie experimental. Posteriormente las películas fueron caracterizadas por medio de espectroscopía Raman (Thermo DXR Raman con haz láser de longitud de onda de 532 nm), difracción de rayos-X (Rigaku Ultima III, radiación Cu_{Kα}, 1.542 Å) y microscopía electrónica de barrido (ZEISS SUPRA-40). Las caracterizaciones por Raman y XRD se realizaron para determinar las propiedades microestructurales del diamante, tales como estructuras en la frontera de granos, cristalinidad y orientación preferencial en las películas. Las micrografías de SEM muestran la morfología superficial (vista frontal) y espesor (sección transversal) de las películas de diamante policristalino.

Tabla 4. Condiciones de Crecimiento en Cada Serie Experimental Realizada en el Estudio

Serie Experimental	Ar/CH₄/H₂	Presión (mbar)	Potencia de Microondas (W)
1	0%/2%/98%	20	1900
	25%/2%/73%		
	37%/2%/61%		

	49%/2%/49%		
	73%/2%/25%		
	86%/2%/12%		
2	0%/2%/98%	20	1900
		40	
		60	
		80	
3	0%/2%/98%	60	1900
	25%/2%/73%		
	86%/2%/12%		
	98%/2%/0%		
4	0%/2%/98%	60	1900
			2200
			2500

3.2 Crecimiento de Películas de Diamante Ultra Nano Cristalino

En base a los resultados obtenidos al aplicar la metodología descrita en la sección anterior, se crecieron películas de UNCD por medio de la técnica de MPCVD sobre sustratos de silicio (1 0 0) de 100 mm de diámetro, con capas superficiales de 300 nm de dióxido de silicio (SiO₂) crecidos térmicamente sobre las superficies de silicio. El objetivo de introducir la película aislante de SiO₂ fue para que el sustrato semiconductor de Si no interfiriera con las mediciones de conductividad eléctrica de las películas de diamante. Los sustratos se sembraron ultrasónicamente en una suspensión de partículas de nanodiamante/metanol antes del depósito de las películas, para crear sitios de nucleación para el crecimiento de la película de UNCD. Las películas de UNCD se crecieron utilizando una presión de 60 mbar, flujo de Ar/CH₄/H₂ de 88/2/10 sccm respectivamente, potencia de microondas de 2500 W, temperatura del calentador de 600 °C, temperatura del sustrato de 676 °C (medida con un pirómetro enfocado en la superficie) y un tiempo de crecimiento de

2 horas, obteniendo un espesor de $\sim 1\mu\text{m}$ (~ 630 nm para las películas crecidas sobre dióxido de silicio), la diferencia de espesores al cambiar el sustrato se debe principalmente a la diferencia de conductividades térmicas entre el silicio y el dióxido de silicio, resultando en temperaturas menores en la superficie del dióxido de silicio durante el crecimiento. Se decidió utilizar una composición de gases precursores de Ar/CH₄/H₂ de 88%/2%/10%, ya que resultaba difícil mantener el plasma estable durante todo el crecimiento sin adicionar hidrógeno a la mezcla de gases precursores, y esta composición produce películas de UNCD (Ar 86-98%, H₂ 12-0%) de acuerdo con los resultados obtenidos en la sección 4.1. Las películas de UNCD antes de dopar se caracterizaron por espectroscopía Raman utilizando un espectrómetro Thermo DXR Raman con haz láser de longitud de onda de 532 nm, difracción de rayos-X (XRD Rigaku Ultima III, radiación CuK α , 1.542 Å), la morfología superficial y el grosor de las películas se caracterizaron utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas in inglés, ZEISS SUPRA-40).

3.3 Dopaje de Películas de UNCD con Átomos de B Tratamiento Térmico en Horno Atmosférico

Se exploró el dopaje de películas de UNCD con átomos de B usando un proceso de difusión térmica, utilizando tratamientos térmicos en un horno atmosférico convencional comúnmente utilizado para difundir dopantes en el silicio durante la fabricación de celdas solares, diodos y transistores [41] [42]. Los tratamientos térmicos mostrados en esta sección se llevaron a cabo en un horno atmosférico marca Minibrute donde se mantuvo un flujo constante de nitrógeno de 4 L/min durante todo el proceso con el objetivo de minimizar el contenido de oxígeno en el horno y evitar dañar/erosionar la película de UNCD por medio de reacciones de combustión entre el UNCD y el oxígeno. La Figura 17 muestra los procesos descritos en esta sección.



Figura 17. Horno atmosférico marca Minibrute utilizado en los tratamientos térmicos mostrados en esta sección.

3.3.1 Tratamientos Térmicos de las Películas de UNCD en Horno Atmosférico

Antes de realizar los dopajes con átomos de B, se realizó un estudio en donde se llevaron a cabo tratamientos térmicos de las películas de UNCD en un horno atmosférico a 600°C, 700°C y 900°C durante 1 hora, manteniendo un flujo constante de nitrógeno de 4 L/min, con el objetivo de determinar la temperatura máxima a la que se pueden someter las películas de UNCD sin sufrir daños o grafitización a las condiciones expuestas en el horno utilizado. Durante la primera etapa del estudio se cortaron muestras de ~1x2 cm y se procedió a realizar tratamientos térmicos a las condiciones mencionadas anteriormente, sin aplicar ningún tipo de película protectora sobre las películas de UNCD.

3.3.2 Proceso de Dopaje con Átomos de B de Películas de UNCD en Horno Atmosférico

En base a los resultados obtenidos al aplicar la metodología descrita en la sección anterior, se diseñó un proceso para dopar películas de UNCD con átomos de B, usando un proceso de difusión térmica en hornos atmosféricos, donde se aplicó una capa de silicio policristalino (~200 nm de espesor) dopado con átomos de B de sobre las películas de

UNCD, sirviendo como capa protectora del oxígeno residual y fuente de dopante simultáneamente. La capa de silicio policristalino dopado con átomos de B fue crecida por el personal del cuarto limpio de la Universidad de Texas en Dallas (UTD), usando la técnica de depósito químico de vapor a baja presión (LPCVD, por sus siglas en inglés) a una presión de 250 mTorr, flujo de silano (SiH_4) de 200 sccm, flujo de tricloruro de Boro (BCl_3) de 6 sccm y una temperatura de 630°C .

Una vez crecida la capa de silicio policristalino sobre las películas de UNCD, se cortaron muestras de $\sim 1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ y se intentó eliminar la capa de silicio dopado con átomos de B utilizando una solución de hidróxido de potasio (KOH) al 45% a 70°C con el objetivo de verificar que la capa de silicio se pueda eliminar al terminar el proceso de dopaje.

3.3.3 Proceso de Dopaje de Películas de UNCD con Boro por Procesamiento Térmico Rápido (RTP)

Se crecieron películas de UNCD utilizando la técnica de MPCVD en un reactor IPLAS MPCVD (ver Figura 2) sobre 300 nm de dióxido de silicio (SiO_2) crecidos térmicamente en sustratos de Si (1 0 0) de 100 mm de diámetro. Las películas de UNCD se crecieron utilizando los parámetros mencionados en la anteriormente en la sección 3.1, obteniendo un espesor de la película de $\sim 630\text{ nm}$. Las películas de UNCD, antes de dopar, se caracterizaron por espectroscopía Raman utilizando un espectrómetro Thermo DXR Raman con haz láser de longitud de onda de 532 nm, difracción de rayos-X (XRD Rigaku Ultima III, radiación $\text{Cu}_{K\alpha}$, 1.542 \AA). La morfología superficial y el grosor de las películas se caracterizaron utilizando microscopía electrónica de barrido (ZEISS SUPRA-40).

Luego de analizar las películas de UNCD, se depositó una película de un compuesto de boro de $\sim 200\text{ nm}$ de espesor, mediante recubrimiento por rotación (*spin coating*) utilizando una solución comercial de dopante (*Spin on Dopant* (SOD)) (Boroflim 100®), sobre las películas UNCD como fuente de átomos de B, una velocidad de rotación de 3000 rpm y un tiempo de proceso de 20 segundos se usaron para el depósito de la película SOD.

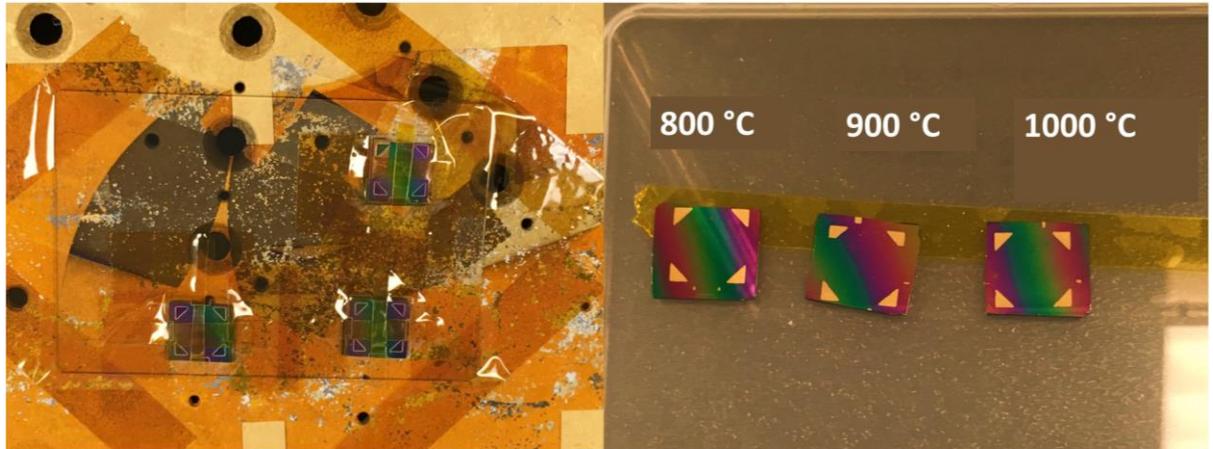
Posteriormente, las películas de UNCD con la fuente de dopante SOD depositada en su superficie se hornearon en un horno atmosférico a 200 °C durante 20 minutos, para evaporar el exceso de solvente de la película de SOD.

El proceso de difusión se llevó a cabo en un procesador térmico rápido (RTP, por sus siglas en inglés) MPTC RTP-600 (un esquema del proceso de difusión se muestra en la Figura 6) en una atmósfera baja en oxígeno a 800 °C, 900 °C, 1000 °C durante 180 s. La atmósfera baja en oxígeno se creó purgando la cámara con 15000 sccm de gas N₂, durante 10 minutos, para evitar que la película de UNCD basada en carbono se queme con la presencia de oxígeno a las altas temperaturas necesarias para la difusión átomos de B. Una vez finalizado el tiempo de purga, el flujo de N₂ se cambió a 2000 sccm y después de un tiempo de estabilización de 10 s, la temperatura del sustrato se aumentó de temperatura ambiente a temperatura de difusión (800 °C, 900 °C, 1000 °C) en 10 s. Una vez finalizado el tiempo de difusión (3 minutos), la muestra se enfrió rápidamente a temperatura ambiente en 250 s usando un flujo de N₂ de 15000 sccm.

Siguiendo la terminación del proceso de difusión, las películas de UNCD se limpiaron por ultrasonido con acetona, metanol e isopropanol, con el objetivo de eliminar cualquier película Spin on Dopant restante de la superficie. Las películas de UNCD antes y después de dopar con átomos de B se caracterizaron por espectroscopía Raman (532 nm de longitud de onda), XRD (Rigaku Ultima III, radiación Cu K α , 1.524 Å), SEM (ZEISS SUPRA-40), efecto Hall (Lake Shore 8400 Series), Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS), XPS (Versa Probe II) y espectroscopía de fotoelectrones ultravioleta (UPS, por sus siglas in inglés) (Versa Probe II, fuente de He 21.2 eV).

Las mediciones Hall se realizaron por triplicado para cada una de las temperaturas de difusión (800°C, 900°C, 1000°C), utilizando la técnica de Van der Pauw. Previamente se cortaron muestras cuadradas de ~1 cm² de las películas de UNCD, y se depositaron contactos eléctricos triangulares en las esquinas de las muestras, los cuales consistieron en 30 nm de Cr como capa de adhesión y 200 nm de Au como contacto óhmico. Para el

depósito de los contactos, se colocaron a las muestras máscaras de acetato con la forma del contacto deseado sobre la superficie de las películas de UNCD (ver Figura 18) y se procedió a depositar las capas de Cr y Au por medio de la técnica de evaporación por haz de electrones (e-Beam) en un ambiente de cuarto limpio (clase 10,000), para lo que se utilizó un evaporador Temescal 1800.



(a)

(b)

Figura 18. Muestras de las películas de UNCD (a) con las máscaras de acetato colocadas para el depósito de contactos eléctricos, (b) con los contactos de Cr/Au depositados listas para realizar mediciones Hall.

Las caracterizaciones de Raman, XRD y SEM se realizaron para confirmar que no hubo grafitización inducida, daño o cambio en la morfología o cristalinidad en las películas de UNCD, durante el proceso de difusión, mientras que las caracterizaciones de XRD, efecto Hall, SIMS, XPS y UPS se llevaron a cabo para confirmar el dopaje de átomos de B, determinar la distribución de átomos de B desde la superficie hacia el interior de las películas, y estudiar los cambios en la química de la película, propiedades eléctricas (resistividad, concentración de portadores de carga y movilidad del portador) y estructura de banda (banda prohibida, nivel de Fermi y función de trabajo), resultantes del proceso de dopaje con átomos de B por el proceso de difusión.

3.4 Crecimiento de Películas de UNCD con Nitrógeno Incorporado a las Fronteras de Grano (N-UNCD)

Se crecieron películas de N-UNCD por medio de la técnica MPCVD, utilizando un reactor MPCVD marca IPLAS con una frecuencia de 915 MHz y capacidad para crecimiento de películas de diamante sobre sustratos de hasta 200 mm de diámetro (ver Figura 2). Las películas de N-UNCD se crecieron sobre películas de 300 nm de espesor de dióxido de silicio (SiO₂) crecidas térmicamente sobre sustratos de silicio (1 0 0) de 100 mm de diámetro, con el objetivo de eliminar la interferencia del sustrato al realizar mediciones eléctricas. Para todas las películas de N-UNCD se utilizó un flujo de Ar (78) / CH₄ (2) / N₂ (20) sccm, basado en estudios anteriores por anteriormente por Auciello et al., los cuales determinaron que una concentración de N₂ de 20% durante el crecimiento, resulta en la máxima conductividad eléctrica (143 Ω⁻¹cm⁻¹) para películas N-UNCD crecidas por MPCVD, manteniendo los demás parámetros constantes (presión total, potencia de microondas, temperatura de sustrato) [25]. Se realizaron dos series experimentales, en las cuales se variaron la potencia de microondas (3500, 4000, 4500 W) manteniendo la presión total a 70 mbar, la presión total (70, 80, 90, 100 mbar), y manteniendo la potencia de microondas a 4500 W respectivamente y un tiempo de crecimiento de 2 horas para ambas series experimentales; con el objetivo de determinar la potencia de microondas y presión total que resultara en la película de N-UNCD con mayor conductividad eléctrica.

Posteriormente, las películas de N-UNCD se caracterizaron por espectroscopía Raman (532 nm de longitud de onda), XRD (Rigaku Ultima III, radiación Cu Kα, 1.524 Å), SEM (ZEISS SUPRA-40), XPS (Versa Probe II) y medición de 4 puntas (Jandell). Las caracterizaciones por Raman, XRD, SEM y XPS se realizaron para determinar estructuras en las fronteras de grano, cristalinidad, orientación preferencial, confirmar que no hubo formación de grafito, morfología, espesor y confirmar la presencia de átomos de N en las películas de N-UNCD. Mediciones de 4 puntas de contacto se realizaron para determinar la conductividad eléctrica de las películas de N-UNCD crecidas con distintas condiciones y correlacionarla con los resultados obtenidos en las caracterizaciones anteriores.

3.5 Mediciones de Emisión Termiónica de Electrones Foto Asistida (PETE)

Se probó el desempeño como cátodos emisores en un dispositivo PETE de la película de B-UNCD dopada a una temperatura de difusión de 1000°C, obtenida en este trabajo. La emisión PETE fue medida en colaboración con M.C. Doria Ochoa, y se puede encontrar a mayor detalle el procedimiento y resultados de las mediciones de densidad de corriente emitidas en su tesis de maestría [43]. Para realizar la medición de emisión PETE se construyó un generador foto termiónico casero formado por una cámara de vacío, un ánodo colector de cobre, el cátodo emisor formado por la película a medir (celda), un termopar para monitorear la temperatura del cátodo y los accesorios necesarios para alcanzar el vacío, regular el voltaje de polarización y medir la corriente emitida. En la Figura 19 se muestra una imagen del generador foto termiónico construido.

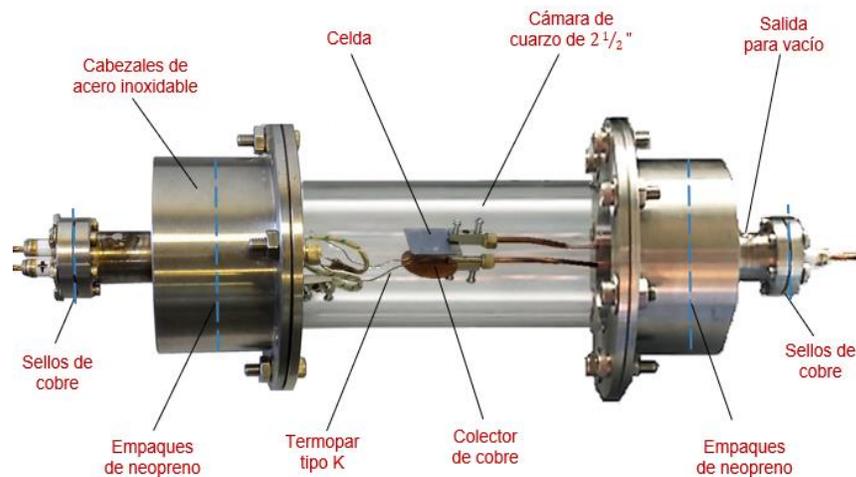


Figura 19. Generador foto termiónico casero utilizado en las mediciones PETE.

Durante la medición de emisión PETE, se utilizó un simulador solar de altas concentraciones capaz de simular distintas concentraciones solares para excitar las películas de diamante medidas. El simulador consta de un proyector en cuyo interior se encuentra una lámpara de arco de xenón (7 kW, Osram XBO® 7000 W/HS OFR) y un espejo elíptico que actúa como concentrador de la radiación emitida por la lámpara. La distancia entre el

cátodo emisor (películas a medir) y el ánodo colector se mantuvo fija a ~ 5 mm, se alcanzó un vacío de $\sim 10^{-3}$ Torr, la temperatura del cátodo fue medida con un termopar tipo K, el voltaje de polarización se mantuvo a 9 V por medio de una fuente externa y la concentración solar utilizada fue de ~ 600 kW/m². En la Figura 20 se muestra un esquema del arreglo experimental utilizado en las mediciones de emisión PETE.

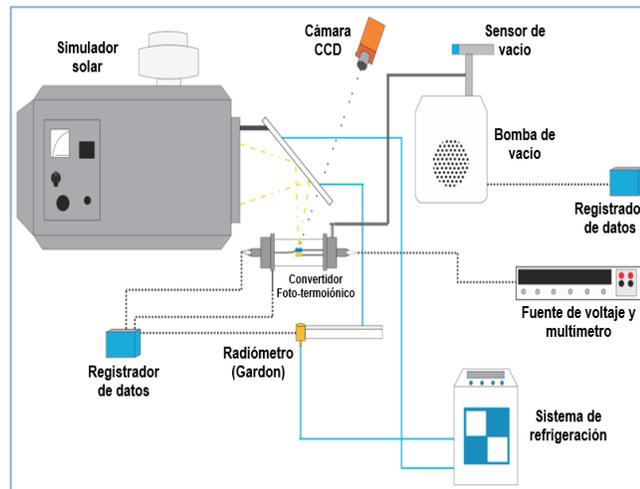


Figura 20. Arreglo experimental utilizado para las mediciones de emisión PETE.

4. Resultados

4.1 Efecto de la Composición de Gases Precursores, Presión y Potencia de Microondas sobre la Rapidez de Crecimiento y Tamaño de Grano en las Películas de Diamante Policristalino

4.1.1 Variación de la Composición de Gases Precursores

En la serie experimental 1 se variaron las concentraciones de argón (Ar, desde 0% hasta 86%) e hidrógeno (H₂, desde 98% hasta 0%) manteniendo la concentración de metano (CH₄) a 2%, la presión a 20 mbar, la potencia de microondas a 1900 W y un tiempo de crecimiento de 2 horas durante los depósitos de diamante (ver Tabla 4) con el objetivo de

observar el efecto de las concentraciones de H₂ y Ar en la rapidez de crecimiento y tamaño de grano en las películas de diamante policristalino. En la Figura 21 se observan a) los espectros Raman de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas composiciones de los gases percursoros, b) un difractograma de XRD de la película de diamante crecida con una composición de Ar 0%, CH₄ 2%, H₂ 98%.

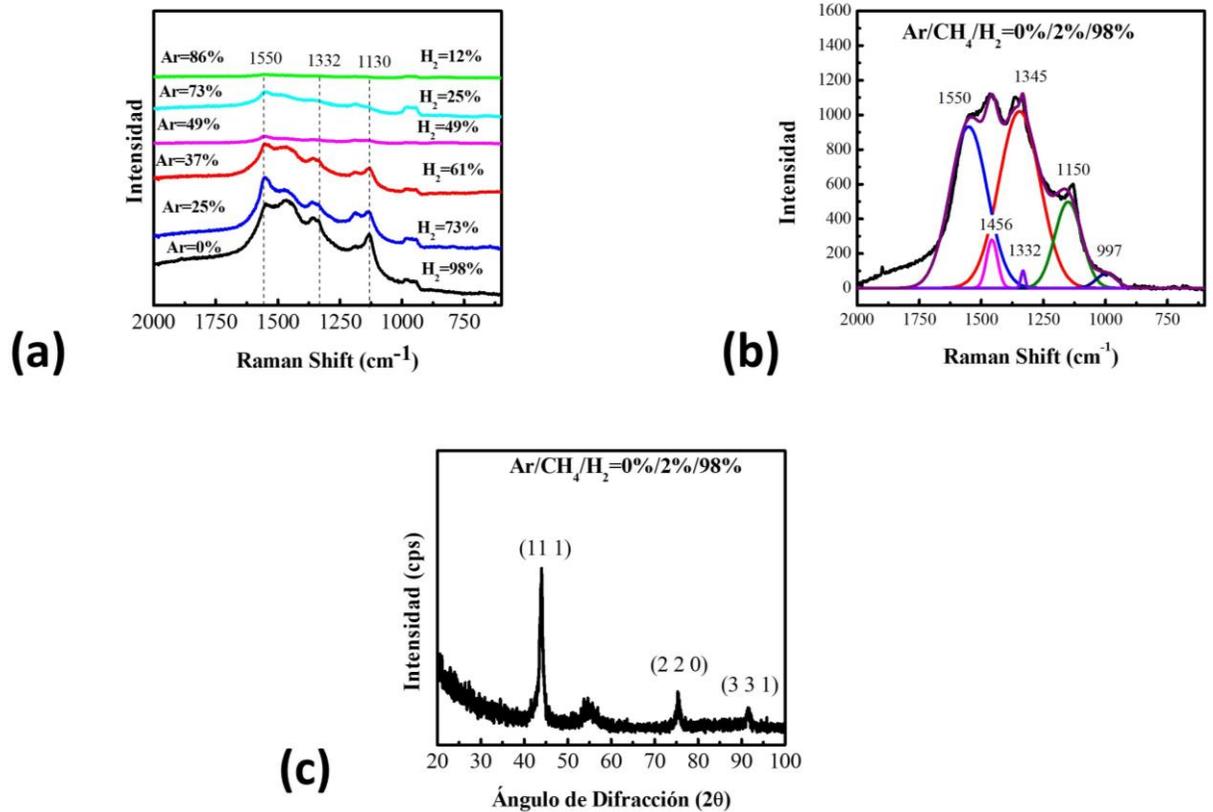


Figura 21. (a) Espectros Raman, (b) Espectro Raman desconvolucionado, (c) difractograma de las películas de diamante crecidas a distintas composiciones de gases percursoros a 20 mbar.

En los espectros Raman se pueden observar las bandas características de películas de UNCD, para las películas crecidas con una concentración de H₂ en el rango de 61-98%, las cuales consisten en la banda D (1550 cm⁻¹) atribuida a modos de vibración inducidos por desorden en carbono sp², la banda G (1350 cm⁻¹) atribuida a carbono sp², las bandas de 1450 y 1130 cm⁻¹ ambas atribuidas a modos de vibración C = C y C-H en trans-

poliacetileno (TPA) respectivamente [37] [15]. Todas estas bandas se deben a las señales de la frontera de grano en las películas UNCD debido a que la señal Raman de los pequeños granos de diamante (2-10 nm) en el UNCD es opacada fácilmente por la señal de las estructuras tipo sp^2 en la frontera de grano en la longitud de onda utilizada (598 nm) debido al efecto de resonancia Raman [38] [15]. Para las películas crecidas con una concentración de H_2 menor o igual a 25% se observó muy poco crecimiento, el cual se puede observar cualitativamente por una señal muy débil de Raman, indicando que la rapidez de crecimiento de diamante es muy lenta en ese rango de concentraciones de H_2 y Ar a la presión de 20 mbar. En las películas de diamante policristalino crecidas con altas concentraciones de hidrógeno (61-98%) se esperaría obtener tamaños de grano relativamente grandes (50 nm-1 μ m) de acuerdo con lo reportado en la literatura, por lo que el espectro Raman esperado en estas películas debería de mostrar un pico prominente en 1332 cm^{-1} el cual es característico del diamante[15] [24], la ausencia de este pico en todas las películas de diamante policristalino, a excepción del caso de la película crecida con una concentración de H_2 de 98% en donde apenas es visible (con una intensidad relativa a la banda G de ~0.12), indica que el tamaño de grano de las películas es muy pequeño lo cual se puede deber a una rapidez de crecimiento lenta ya que el tamaño de grano crece conforme aumenta el espesor de la película [15]. Las intensidades relativas de las bandas que forman el espectro Raman se pueden apreciar a mayor detalle en el espectro desconvolucionado de la película de diamante policristalina crecida con una concentración de H_2 del 98% (Figura 21 (b)).

Las películas fueron caracterizadas por XRD (Figura 21 c)) para determinar su cristalinidad y tamaño de grano de acuerdo a la ecuación de Scherrer-Debye [39] :

$$L = \frac{k\lambda}{FWHM (rad)\cos (\theta)}$$

Ecuación 56. Ecuación de Scherrer-Debye

Donde L es el tamaño de grano, k es un factor de corrección (0.89), λ es la longitud de onda de la fuente de rayos-X (1.542 Å), $FWHM$ es el ancho a medio máximo del pico utilizado

para calcular el tamaño de grano, y θ es el ángulo de difracción. La película crecida con una composición de 98% H₂ y 2% CH₄ fue la única que mostró señal de XRD indicando que el espesor de las demás películas es muy delgado para poder ser caracterizadas por XRD. El difractograma de la película de diamante crecida con una composición de 98% H₂, 2% CH₄ muestra los picos característicos del diamante en 43.9° (1 1 1), 75.4° (2 2 0) y 91.7° (3 3 1) indicando que la película es en su mayoría de carbono sp³ sin ninguna fase de grafito, mientras que el pico en 55° es atribuido al plano (3 1 1) en el silicio (sustrato), indicando que el espesor de la película es muy delgada, permitiendo que parte de los rayos-X penetren la superficie del sustrato [44]. El tamaño de grano estimado aplicando la ecuación de Scherrer-Debye sobre el pico más prominente (1 1 1) es de 14 nm. En base a estos resultados, se procedió a realizar otra serie experimental (serie experimental 2) variando la presión durante el crecimiento y manteniendo la composición de los gases precursores en 98% H₂, 2% CH₄ con el objetivo de determinar el efecto que tiene la presión sobre la rapidez de crecimiento y tamaño de grano de las películas de diamante policristalino.

4.1.2 Variación de la Presión

En la serie experimental 2 se varió la presión en la cámara durante el crecimiento de 20-80 mbar, manteniendo la composición de los gases precursores a 98% H₂, 2% CH₄, la potencia de microondas a 1900 W y un tiempo de crecimiento de 2 horas durante los depósitos de películas de diamante (ver Tabla 4), con el objetivo de observar el efecto de la presión de crecimiento sobre la rapidez de crecimiento y tamaño de grano de las películas de diamante policristalino. En la Figura 22 se muestran (a) los espectros Raman, (b) (c) espectros Raman desconvolucionados, (d) difractogramas, de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas presiones.

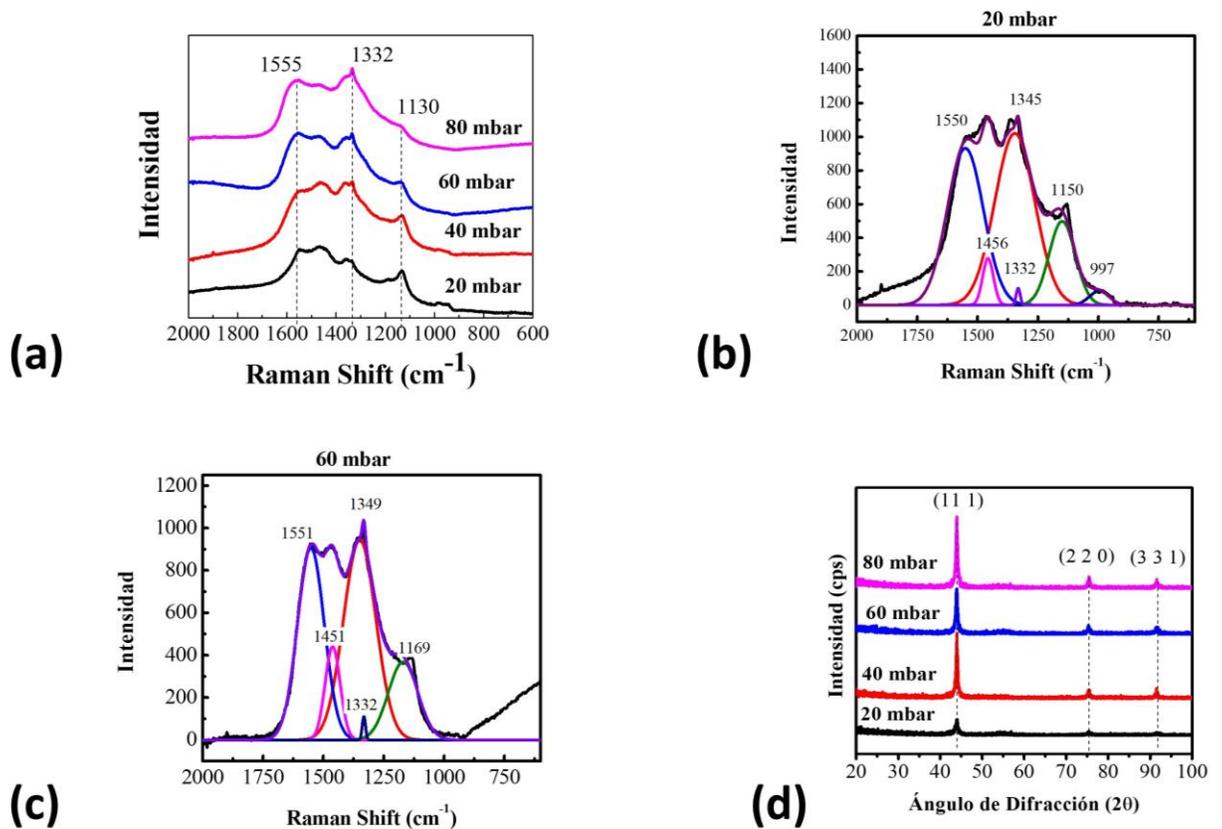


Figura 22. (a) Espectros Raman, (b) (c) Espectros Raman desconvolucionados, (d) difractogramas de las películas de diamante policristalino crecidas en el rango de presión de 20-80 mbar con una composición de gases percursoros de H₂ 98%, CH₄ 2%.

Los espectros Raman de las películas crecidas a 20 y 40 mbar muestran las bandas típicas del UNCD discutidas anteriormente [38]. Mientras que en los espectros Raman de las películas crecidas a 60 y 80 mbar además de las bandas discutidas anteriormente se vuelve más prominente el pico en 1332 cm⁻¹ atribuido a carbono tipo sp³ [37] [15] indicando que el tamaño de grano aumentó significativamente en las películas crecidas a esas presiones. El cambio de intensidades relativas de las bandas que forman los espectros Raman, en particular el aumento de altura del pico en 1332 cm⁻¹ al aumentar la presión de crecimiento se puede observar a mayor detalle en los espectros desconvolucionados de las películas de diamante policristalino crecidas a 20 y 60 mbar (Figura 22 (b) (c)).

En los difractogramas mostrados en la Figura 22 (d) se observan únicamente los picos atribuidos al diamante discutidos anteriormente, indicando que no se formó grafito en ninguna de las películas crecidas, a diferencia de la Figura 21 (c), el pico en 55° no se observa en ninguno de los difractogramas de la Figura 22 (d), indicando que aumentó el espesor de las películas de diamante policristalino y por lo tanto dejó de ser visible la señal del sustrato (Si). También se observa que aumentó la intensidad de los picos al aumentar la presión indicando que aumentó el espesor y tamaño de grano de las películas al aumentar la presión.

Se tomaron micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas crecidas a distintas presiones (Figura 23) con el objetivo de determinar la morfología y espesor de las películas de diamante policristalino.

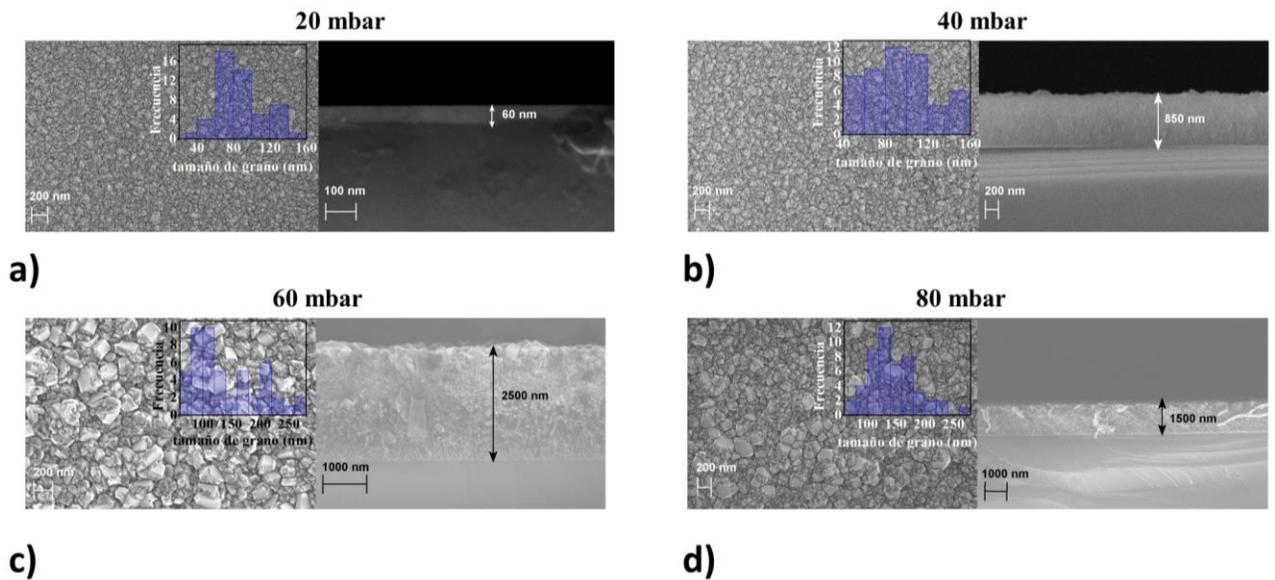


Figura 23. Micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas de diamante policristalino crecidas a a) 20, b) 40, c) 60, d) 80 mbar.

En las micrografías de SEM mostradas en la Figura 23 se observa que la morfología de las películas pasa de consistir en un recubrimiento uniforme casi liso con muchos aglomerados pequeños para las películas crecidas a 20 y 40 mbar a una superficie rugosa con tamaño de

grano en el orden de cientos de nanómetros para las películas crecidas a 60 y 80 mbar, indicando que el tamaño de grano está aumentando con la presión. Las tasas de crecimiento de las películas se estimaron dividiendo el espesor medido con sección transversal de SEM entre el tiempo de depósito (2 horas para todas las películas) y se muestra que la rapidez de crecimiento aumenta rápidamente con la presión en el rango de 20-60 mbar obteniendo con 30nm/h y 1250 nm/h respectivamente, para el caso de la película crecida a 80 mbar la rapidez de crecimiento baja a 750 nm/h, lo cual se puede deber a pérdidas de uniformidad en la película ya que se observó que se reducía el área del plasma al aumentar la presión y a 80 mbar no se alcanzó a cubrir por completo el sustrato. Los tamaños de grano y tasas de crecimiento obtenidas para cada una de las películas se muestran en la Figura 24.

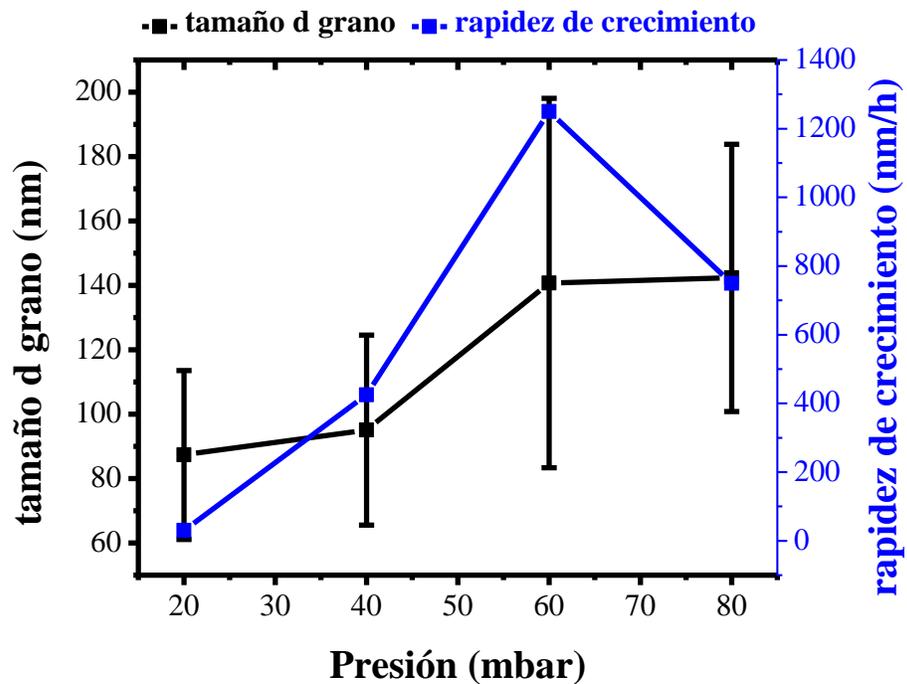


Figura 24. Tamaño de Grano y Rapidez de Crecimiento de las Películas de Diamante Crecidas a Distintas presiones.

En base a estos resultados, se determinó que la presión óptima en la cámara del sistema MPCVD, es de 60 mbar obteniendo una rapidez de crecimiento máxima de 1250 nm/h y un

tamaño de grano en el orden de cientos de nanómetros, lo cual es esperado para la composición de gases precursores utilizados (98% H₂, 2% CH₄) en base a lo reportado en la literatura a composiciones similares [15]. Una vez determinada la presión de trabajo óptima (60 mbar), se procedió a crecer otras películas variando la composición de gases precursores a 60 mbar (serie experimental 3), con el objetivo de observar el efecto del tamaño de grano con las concentraciones de Ar e H₂ y poder obtener recetas para crecer películas de diamante policristalino con distintos tamaños de granos a una buena rapidez de depósito (alrededor de cientos de nanómetros por hora).

4.1.3 Variación de la Composición de Gases Precursores a 60 mbar

En la serie experimental 3 se variaron las concentraciones de argón (Ar, desde 0% hasta 86%) e hidrógeno (H₂, desde 98% hasta 0%), manteniendo la concentración de metano (CH₄) a 2%, la presión a 60 mbar, la potencia de microondas a 1900 W y un tiempo de crecimiento de 2 horas durante los crecimientos de las películas de diamante (ver Tabla 4), con el objetivo de observar el efecto de las concentraciones de H₂ y Ar en la rapidez de crecimiento y tamaño de grano en las películas de diamante. En la Figura 25 se observan (a) los espectros Raman, (b) (c) espectros Raman desconvolucionados, (d) difractogramas de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas composiciones de los gases precursores.

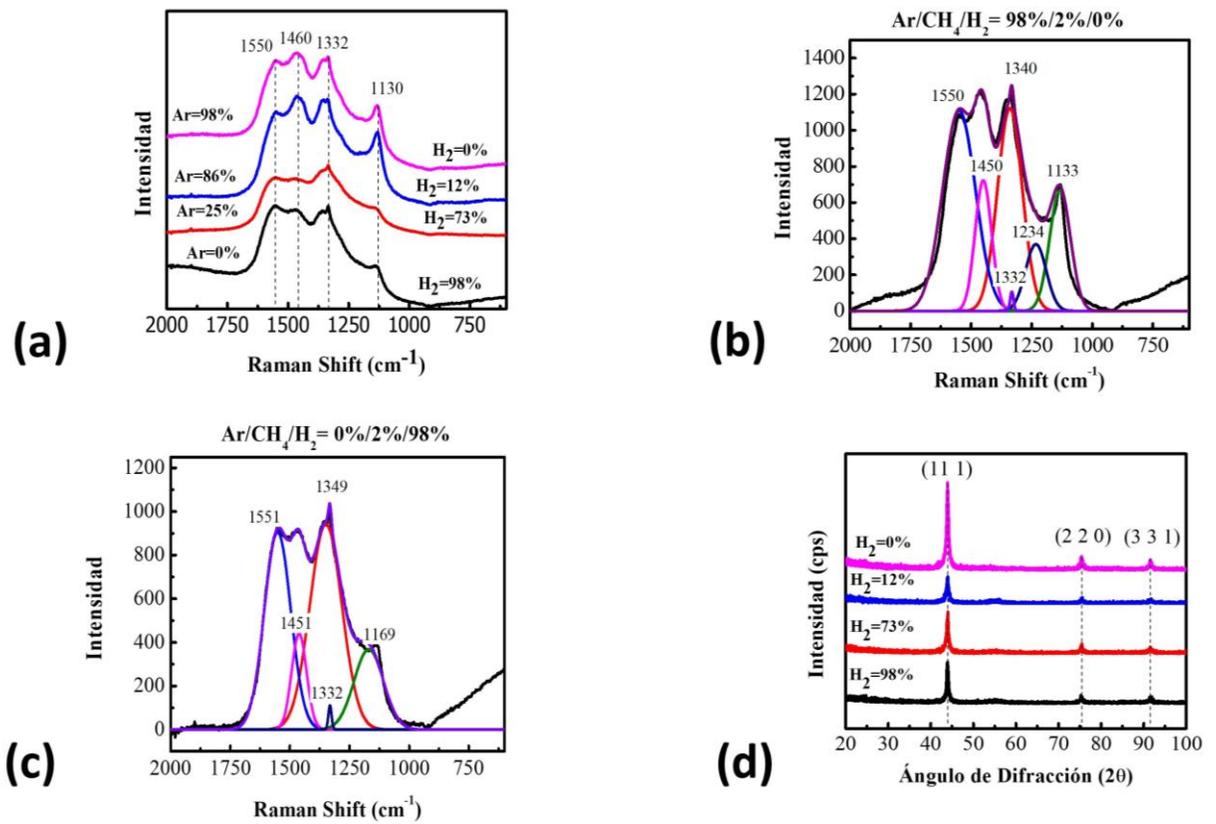


Figura 25. (a) Espectros Raman, (b)(c) espectros Raman desconvolucionados, (d) difractogramas de las películas de diamante policristalino crecidas utilizando distintas composiciones de gases precursores durante el crecimiento a 60 mbar.

Los espectros Raman de las películas crecidas con concentraciones de H₂ de 0-12% (Ar 98-86%) muestran las bandas típicas del UNCD discutidas anteriormente indicando que el tamaño de grano de estas películas está cerca del rango de 3-5 nm [38]. Mientras que en los espectros Raman de las películas crecidas con concentraciones de H₂ de 73-98% (Ar 25-0%) además de las bandas discutidas anteriormente aparece un pico en 1332 cm⁻¹ atribuido a carbono tipo sp³ [37] [15] indicando que el tamaño de grano aumentó significativamente en las películas al aumentar la concentración de hidrógeno (H₂) durante el crecimiento. El cambio de las intensidades relativas que conforman los espectros Raman al cambiar la composición de los gases precursores se aprecia a mayor detalle en los espectros desconvolucionados (Figura 25 (b) (c)). En donde resalta el aumento de la intensidad del pico en 1332 cm⁻¹ al aumentar la concentración de H₂ durante el crecimiento, aumentando

su altura relativa a la banda G de ~ 0.09 a ~ 0.13 al cambiar la concentración de H_2 durante el crecimiento de 0% a 98% respectivamente.

En los difractogramas mostrados en la Figura 25 (d) se observan únicamente los picos atribuidos al diamante discutidos anteriormente, indicando que no se formó grafito en ninguna de las películas crecidas. También se observa que aumentó el ancho de los picos al disminuir la concentración de hidrógeno (H_2) durante el crecimiento indicando que el tamaño de grano disminuye al disminuir la concentración de hidrógeno (H_2) y aumentar respectivamente la concentración de argón (Ar) durante el crecimiento.

Se tomaron micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas crecidas a distintas presiones (Figura 26) con el objetivo de determinar la morfología y espesor de las películas de diamante.

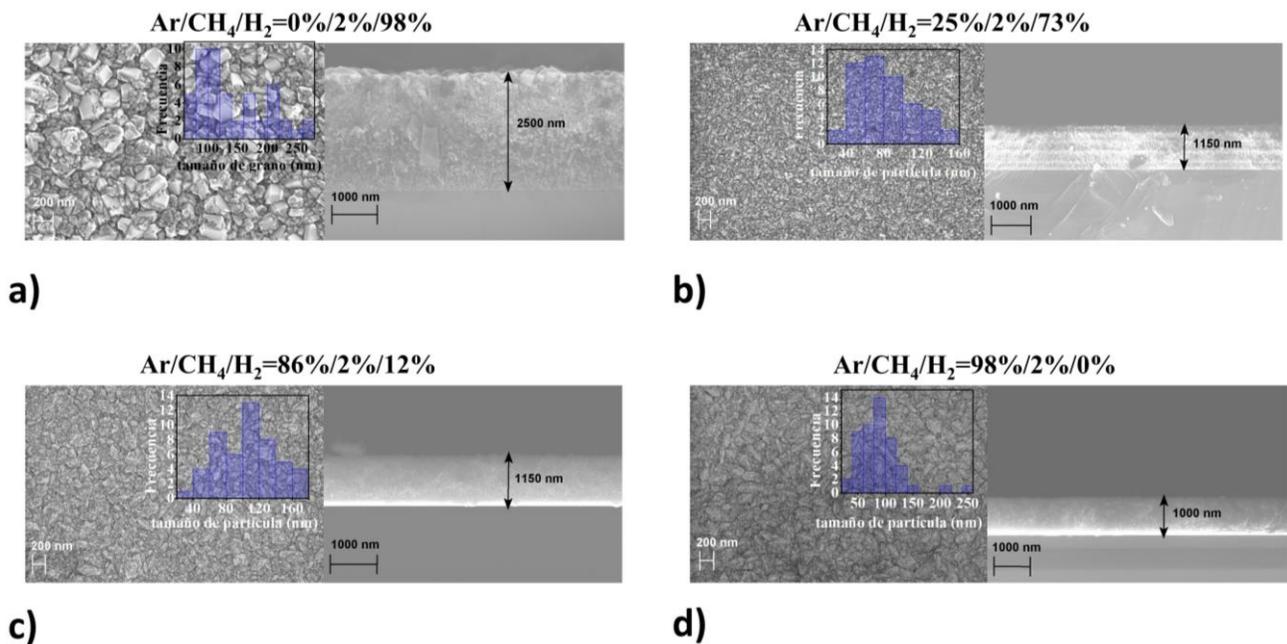


Figura 26. Micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas composiciones de Ar/CH₄/H₂ a) 0%/2%/98%, b) 25%/2%/73%, c) 86%/2%/12%, d) 98%/2%/0%.

En las micrografías de SEM mostradas en la Figura 26 se puede observar que el tamaño de grano y rugosidad de las películas de diamante disminuye considerablemente al reducir la concentración de hidrógeno (H₂) y aumentar respectivamente la concentración de argón (Ar) durante el crecimiento. Siendo la película crecida con una composición de H₂ 98% y CH₄ 2% la que presenta mayor tamaño de grano (220-232 nm), mientras que la película crecida con una composición de Ar 98% y CH₄ 2% es la que presenta la superficie más lisa con muchos aglomerados característica del UNCD [16] con un tamaño de grano estimado de 7 nm (calculado a partir de los datos de XRD). Se han reportado cambios similares en el tamaño de grano y morfología de las películas de diamante policristalino por el grupo del Dr. Auciello con respecto a la concentración de argón (Ar) e hidrógeno (H₂) durante el crecimiento por medio de la técnica de depósito de vapor químico asistido por filamentos calientes (HFCVD, por sus siglas en inglés) [15] [24]. La rapidez de crecimiento de las películas de diamante se estimó dividiendo el espesor medido por medio de micrografías de sección transversal de SEM entre el tiempo de crecimiento (2 horas para todas las películas), obteniendo tasas de crecimiento de hasta 1250 nm/h para diamante nano cristalino (NCD) y de alrededor de 500 nm/h para películas de UNCD, indicando que hay una disminución en la rapidez de crecimiento al reducir el tamaño de grano. Las tasas de crecimiento obtenidas en esta serie experimental están dentro del orden esperado para la técnica de MPCVD de acuerdo a lo reportado en la literatura [17]. La Tabla 5 muestra los tamaños de grano y tasas de crecimiento obtenidas a distintas composiciones de gases precursores.

Tabla 5. Tamaño de Grano y Rapidez de Crecimiento de las Películas de Diamante a Distintas Composiciones de Gases Precursores.

Ar/CH₄/H₂	Tamaño de Grano (nm)	Rapidez de Crecimiento (nm/h)
0%/2%/98%	70-270	1250
25%/2%/73%	10*	575

86%/2%/12%	8*	575
0%/2%/98%	7*	500

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

En esta serie experimental se encontró que al aumentar la concentración de hidrógeno (H₂) durante el crecimiento de las películas de diamante policristalino aumenta el tamaño de grano, obteniendo un tamaño de grano máximo de 220-232 nm para una composición de gases precursores de H₂ 98%, CH₄ 2% utilizando una presión de 60 mbar y potencia de microondas de 1900 W. En base a estos resultados se procedió a variar la potencia de microondas durante el crecimiento (serie experimental 4) con el objetivo de determinar el efecto de la potencia de microondas en el tamaño de grano y rapidez de depósito en las películas de diamante policristalino.

4.1.4 Variación de la Potencia de Microondas

En la serie experimental 4 se varió la potencia de microondas en el rango de 1900-2500 W durante el crecimiento de las películas de diamante policristalino, manteniendo la presión a 60 mbar, una composición de gases precursores de H₂ 98%, CH₄ 2% y un tiempo de crecimiento de 2 horas (ver Tabla 4) con el objetivo de determinar el efecto de la potencia de microondas sobre el tamaño de grano y rapidez de crecimiento de películas de diamante y poder obtener un tamaño de grano cercano a 1µm. En la Figura 27 se muestran (a) los espectros Raman, (b) (c) espectros Raman desconvolucionados, (d) difractogramas de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas potencias de microondas.

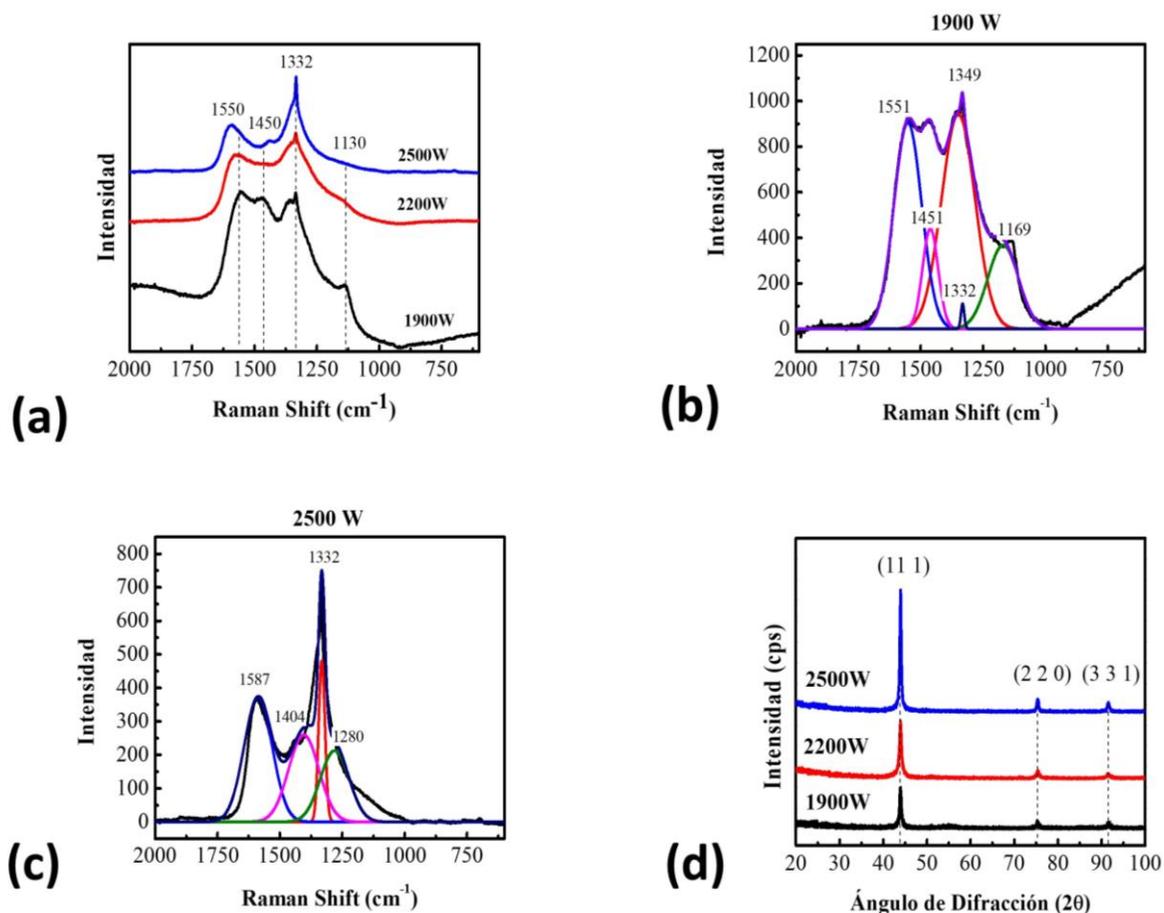


Figura 27. (a) Espectros Raman, (b) (c) espectros Raman desconvolucionados, (d) difractogramas de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas potencias de microondas.

En los espectros Raman de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas potencias de microondas se puede observar que la intensidad del pico en 1332 cm^{-1} atribuido al diamante [37] se vuelve más intenso al aumentar la potencia de microondas, indicando que el tamaño de grano de las películas está aumentando con la potencia por lo que la señal de diamante se vuelve más prominente en los espectros Raman [15]. Simultáneamente se puede observar que las bandas en 1550 (G) , 1350 (D) , 1450 y 1130 cm^{-1} atribuidas a la frontera de grano se vuelven menos intensas conforme aumenta la intensidad del pico en 1332 cm^{-1} , esto se debe a que, al aumentar el tamaño de cristal se reduce la cantidad de fronteras de grano en las películas [15] [24] [38]. El cambio de las intensidades relativas de las bandas que conforman los espectros Raman se puede apreciar a

mayor detalle en los espectros desconvolucionados (Figura 27 (b) (c)). En donde sobresale el aumento drástico de la altura relativa a la banda G del pico en 1332 cm^{-1} de ~ 0.13 a ~ 1.3 al aumentar la potencia de microondas durante el crecimiento de 1900 a 2500 W respectivamente. Esto indica el efecto fuerte que tiene la potencia de microondas sobre el tamaño de grano en las películas de diamante policristalino.

Los difractogramas de las películas (Figura 27 **Error! Reference source not found.** d)) muestran únicamente los picos atribuidos al diamante discutidos anteriormente indicando que no se formó grafito en ninguna de las películas de diamante policristalino. También se puede observar en los difractogramas que la intensidad de los picos de XRD aumenta y simultáneamente disminuye su ancho con la potencia de las microondas indicando un aumento en el tamaño de grano de las películas; de acuerdo con la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación 56) que indica que al aumentar el tamaño de grano disminuye el ancho de pico a medio máximo (FWHM, por sus siglas en inglés) de la señal de XRD, el cual también tiende a disminuir al aumentar la intensidad de la señal [39].

Se tomaron micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas crecidas a distintas potencias (Figura 28) con el objetivo de determinar la morfología y espesor de las películas de diamante.

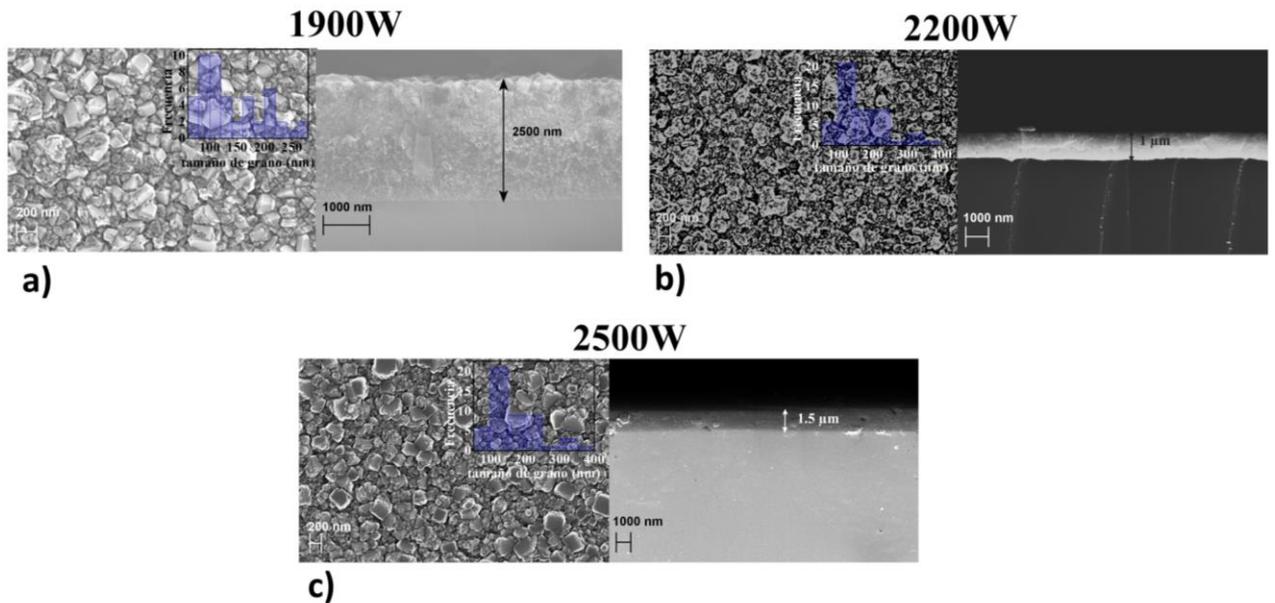


Figura 28. Micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas de diamante policristalino crecidas a a) 1900W, b) 2200W, c) 2500W.

En las micrografías de SEM mostradas en la Figura 28 se puede observar que el tamaño de grano de las películas de diamante aumenta con la potencia de microondas obteniendo un tamaño de grano máximo de 309-322 nm para la película crecida a 2500 W. Las tasas de crecimiento de las películas de diamante se estimaron dividiendo el espesor medido por sección transversal de SEM entre el tiempo de crecimiento (2 horas para todas las películas), y se obtuvieron tasas de crecimiento de 1250, 500, 750 nm/h para las películas crecidas a 1900, 2200, 2500 W respectivamente. Se esperaría que la rapidez de crecimiento aumente con el tamaño de grano de acuerdo con resultados reportados en la literatura para el crecimiento de películas de diamante policristalino por medio de la técnica de HFCVD [15], por lo que los resultados obtenidos se podrían deber a des uniformidad en el espesor de las películas, se realizarán estudios futuros para determinar y optimizar la uniformidad de las películas de diamante. Los tamaños de grano y tasas de crecimiento obtenidas a distintas potencias de microondas se muestran en la Figura 29 **Error! Reference source not found.**

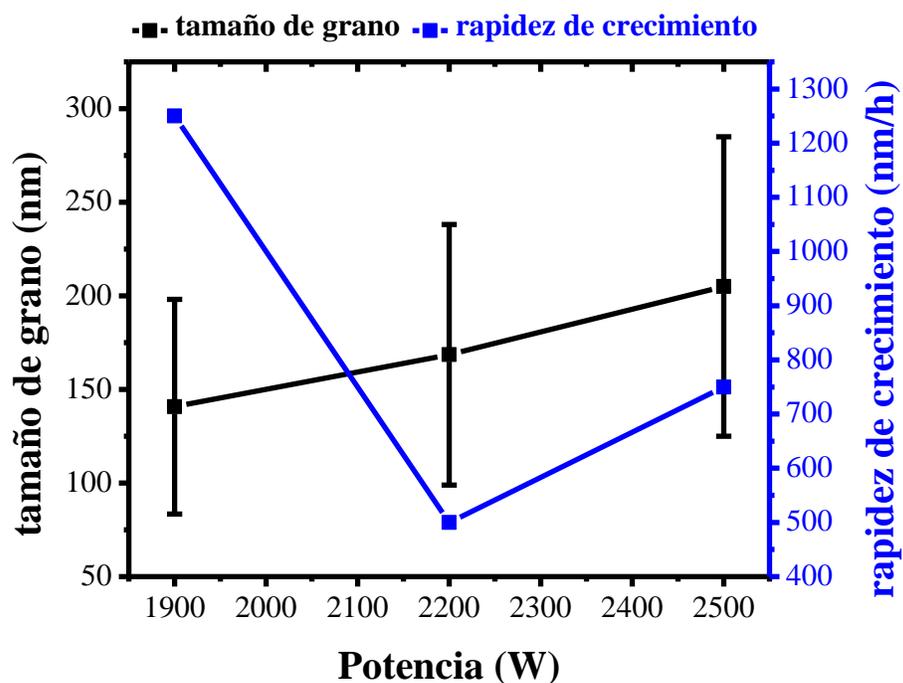
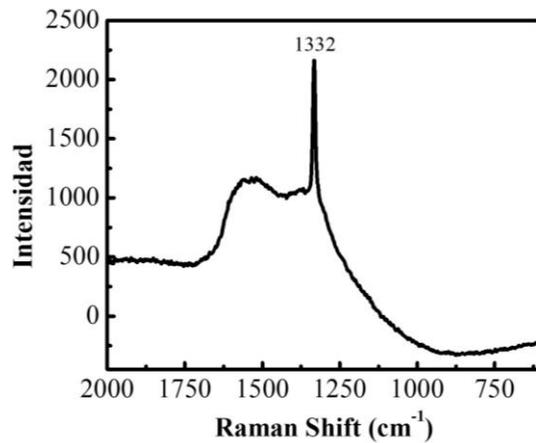
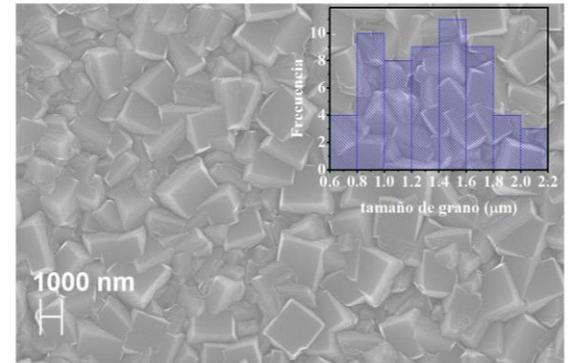


Figura 29. Tamaño de Grano y Rapidez de Crecimiento de las Películas de Diamante Crecidas a Distintas Potencias de Microondas.

En esta serie experimental se determinó que el tamaño de grano de las películas de diamante policristalino aumenta con la potencia de microondas obteniendo un tamaño de grano máximo de 309-322 nm para la película crecida a 2500 W. Sin embargo, no se logró obtener una película de diamante microcristalino ($\sim 1\mu\text{m}$) por lo que se decidió crecer una película con los parámetros que resultaron en el máximo tamaño de grano (H_2 98%, CH_4 2%, presión de 60 mbar y potencia de microondas de 2500 W) pero aumentando el tiempo de crecimiento a 6 horas ya que se ha reportado en la literatura que el tamaño de grano en películas de diamante policristalino aumenta con el tiempo de crecimiento y solo reportan tiempos prolongados de crecimiento para obtener películas de diamante microcristalino por medio de la técnica de HFCVD [15] [24]. La Figura 30 muestra a) el espectro Raman, b) micrografía de SEM de una película de diamante crecida con una composición de H_2 98%, CH_4 2%, presión de 60 mbar, potencia de 2500 W por un tiempo de 6 horas.



a)



b)

Figura 30. a) Espectro Raman, b) micrografía SEM de vista frontal de una película de diamante microcristalino crecida con una composición de H_2 98%, CH_4 2%, presión de 60mbar, potencia de 2500 W y tiempo de crecimiento de 6 horas.

En el espectro Raman mostrado en la Figura 30 a) se muestra un pico muy prominente en 1332 cm^{-1} característico del diamante y una señal de fondo en el rango de $1550\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$ atribuida a la frontera de grano, indicando que se obtuvo una película de diamante policristalino con un tamaño de grano en el rango de micras [15].

En la micrografía de SEM (Figura 30 b)) se puede observar un tamaño de grano de $\sim 0.6\text{-}2\mu\text{m}$, confirmando el crecimiento de una película de MCD, al utilizar un tiempo de crecimiento de 6 horas, con los parámetros que dieron un máximo tamaño de grano en las series experimentales anteriores (H_2 98%, CH_4 2%, 60 mbar, 2500 W). Esto se debe a que el tamaño de cristal en películas de diamante policristalino crece conforme aumenta el espesor de la película, como ha sido reportado en la literatura para el crecimiento de películas de diamante policristalino por la técnica de HFCVD [15].

4.2 Crecimiento de Películas de UNCD

En la Figura 31 se muestra a) el espectro Raman, b) difractograma de XRD, micrografías de SEM c) vista frontal, d) sección transversal de la película de UNCD crecidas sobre silicio con los parámetros mencionados en la sección 3.2.

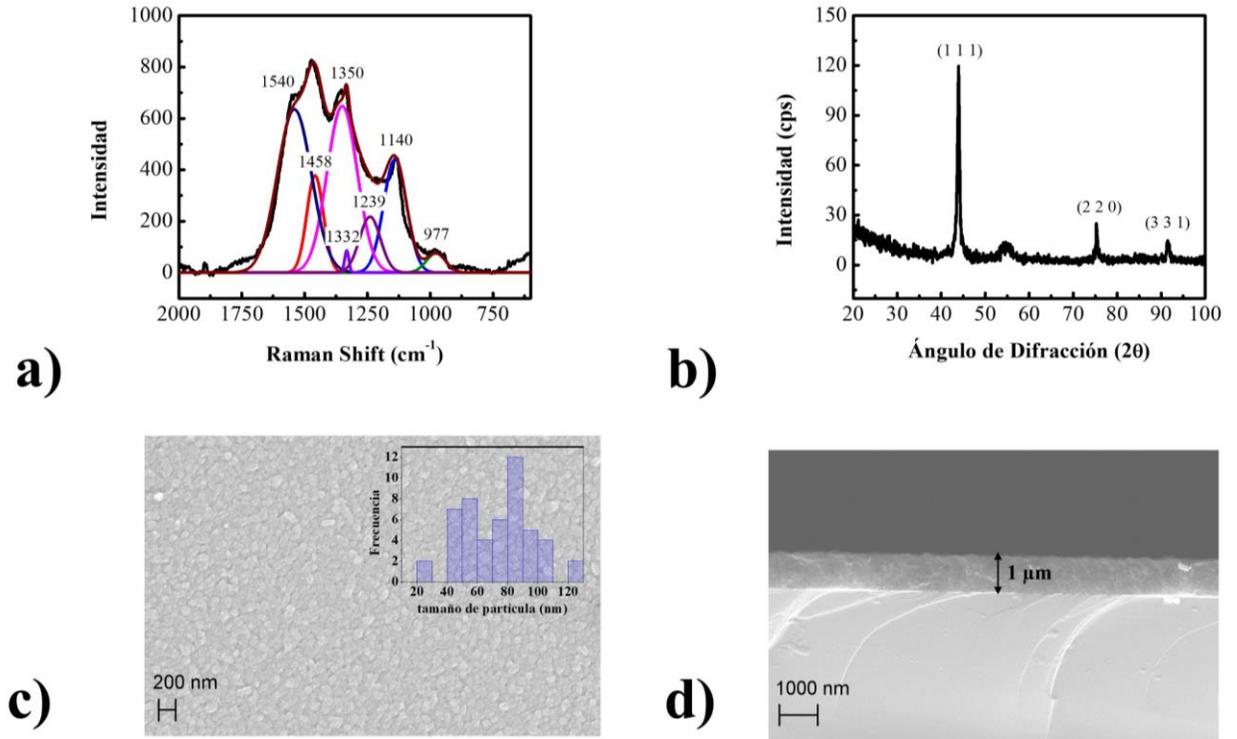


Figura 31. a) Espectro Raman, b) difractograma de XRD, micrografías de SEM c) vista frontal y d) sección transversal de la película de UNCD crecidas sobre silicio con los parámetros mencionados en esta sección.

En el espectro Raman mostrado en la Figura 31, se pueden ver en a) las señales características de películas de UNCD, discutidas en el capítulo 2, mientras que el difractograma (Figura 31 b)) muestra únicamente los picos asociados al diamante, discutidos anteriormente, indicando que no se formó grafito durante el crecimiento de la película de UNCD.

Las micrografía de SEM de vista frontal (Figura 31 c)) muestra una morfología lisa con muchos aglomerados como se esperaría para películas de UNCD, mientras que la sección transversal de SEM (Figura 31 d)) indica que el espesor de la película de UNCD es de ~ 1 μm . El tamaño de grano de la película de UNCD fue estimado utilizando la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación 56) resultando en un tamaño de grano de ~ 12 nm, el cual se encuentra dentro del rango del UNCD [16].

Una vez crecidas las películas de UNCD, se procedió con el desarrollo de proceso de dopaje con átomos de B, usando el proceso de difusión térmica. Para el dopaje con átomos de B de las películas de UNCD por difusión térmica, se exploraron dos procesos distintos: por tratamiento térmico en un horno atmosférico, por procesamiento térmico rápido (RTA, por sus siglas en inglés).

4.2.1 Tratamientos Térmicos de Películas de UNCD en Hornos Atmosféricos

En la Figura 32 se pueden observar a) los espectros Raman, b) difractogramas de XRD, c) imágenes ópticas de las películas de UNCD antes y después de los tratamientos térmicos.

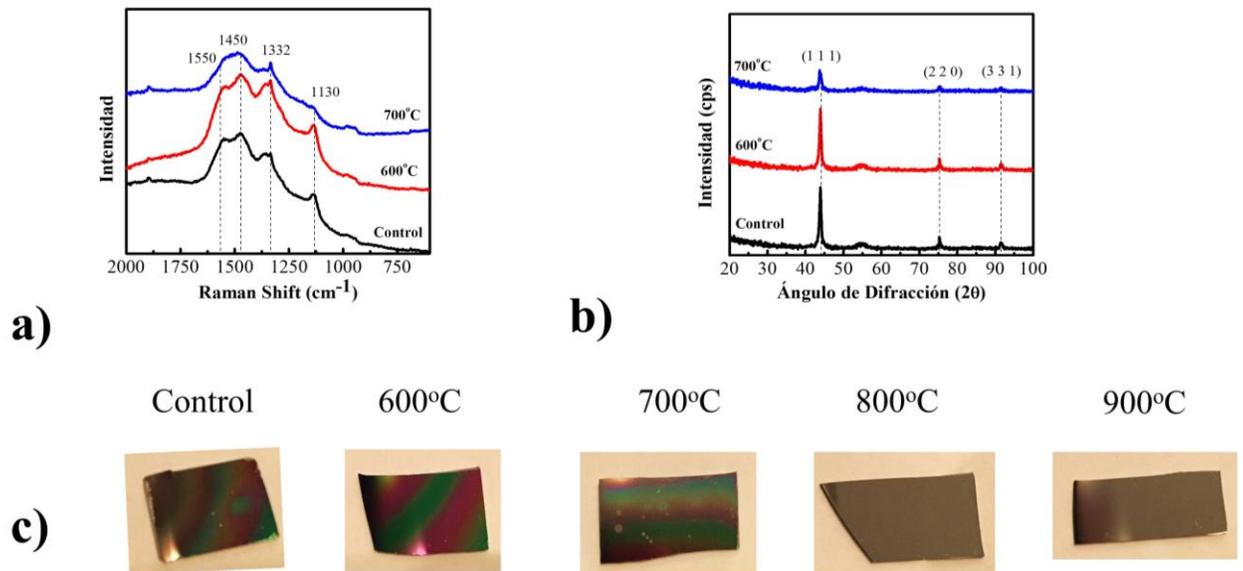


Figura 32. a) Espectros Raman, b) difractogramas de XRD, c) imágenes ópticas de las películas de UNCD antes y después de los tratamientos térmicos realizados a distintas temperaturas en un horno atmosférico.

Los espectros Raman y los difractogramas de XRD mostrados en la Figura 32 muestran las señales esperadas para el UNCD discutidas anteriormente tanto para la película sin tratamiento térmico (control) como para las películas sometidas a tratamientos térmicos en el rango de 600-700°C pero con una disminución en la intensidad de la señal al ir aumentando la temperatura en el tratamiento térmico, mientras que para el caso de las películas expuestas a 800°C y 900°C las señales de Raman y XRD desaparecen completamente en los rangos de 600-200 cm^{-1} y de 20-100° respectivamente. Estos resultados indican que las películas de UNCD están sufriendo erosión debido al oxígeno residual en el horno a pesar de mantener un flujo constante de nitrógeno, y la rapidez de erosión aumenta conforme se aumenta la temperatura en el tratamiento térmico, en el caso de las muestras expuestas a 800°C y 900°C, la película de UNCD se erosionó completamente explicando la falta de señal en Raman y XRD para estos dos casos. Estos resultados también se pueden observar cualitativamente en las imágenes ópticas de las muestras antes y después de los tratamientos térmicos (Figura 32 c)) en donde se puede observar a simple vista daño en las películas de UNCD a partir de los 700°C, y en las muestras tratadas a 800°C y 900°C solo se alcanza a ver el color del silicio (sustrato) en la superficie indicando que la película de UNCD no puede sobrevivir un tratamiento térmico a temperaturas mayores de 800°C bajo las condiciones sometidas en el horno utilizado.

En base a los resultados obtenidos, se propuso cubrir las películas de UNCD con una capa de silicio policristalino con el objetivo de proteger a las películas de UNCD del oxígeno residual presente en el horno utilizado y poder llevar a cabo tratamientos térmicos a temperaturas superiores a los 700°C. Se creció una capa protectora de silicio policristalino de ~200 nm encima de las películas de UNCD por medio de la técnica de depósito químico de vapor asistido por plasma (PECVD, por sus siglas en inglés), para lo cual se utilizó un reactor Plasma-Therm 790 PECVD (ver Figura 33), a una presión de 900 mTorr, potencia de radio frecuencia de 50 W, flujo de silano (SiH_4) de 400 sccm, flujo de helio (He) de 600 sccm y temperatura del sustrato de 200°C.



Figura 33. Reactor PECVD modelo Plasma-Therm 790 utilizado para depositar la capa protectora de silicio policristalino sobre las películas de UNCD para su posterior tratamiento térmico.

Una vez crecida la capa protectora de silicio policristalino, se repitieron los tratamientos térmicos a las mismas condiciones mencionadas anteriormente, y finalmente se retiró la capa de silicio policristalino utilizando una solución de hidróxido de potasio (KOH) al 45% a 70°C. En la Figura 34 se muestran a) los espectros Raman, b) difractogramas de XRD, c) imágenes ópticas de las películas de UNCD antes y después de los tratamientos térmicos realizados con una capa protectora de silicio policristalino de ~200 nm.

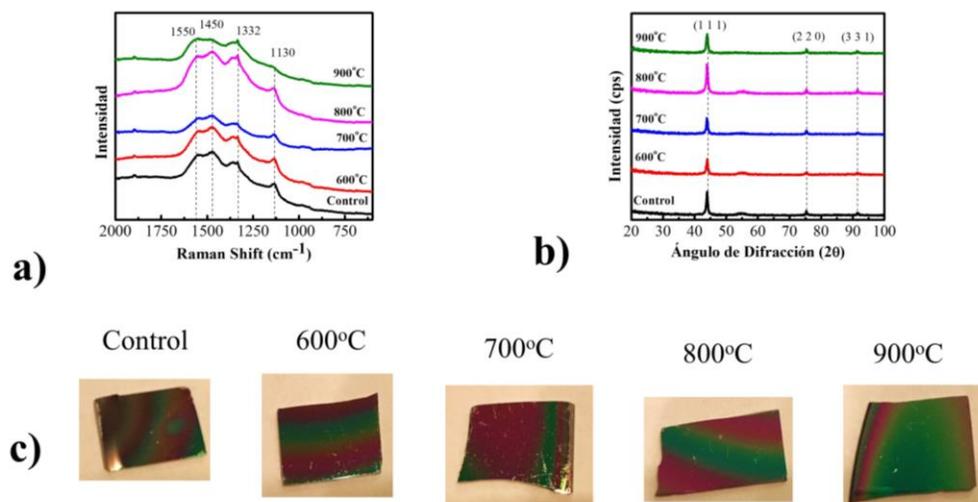


Figura 34 a) Espectros Raman, b) difractogramas de XRD, c) imágenes ópticas de las películas de UNCD antes y después de los tratamientos térmicos realizados a distintas temperaturas y con una capa protectora de silicio policristalino durante el procesamiento en un horno atmosférico.

Los espectros Raman y los difractogramas de XRD mostrados en la Figura 34 muestran las señales esperadas para el UNCD discutidas anteriormente tanto para la película sin tratamiento térmico (control) como para las películas sometidas a tratamientos térmicos en todo el rango de temperatura utilizado, indicando que las películas de UNCD pudieron ser sometidas a tratamientos térmicos en hornos atmosféricos hasta temperaturas de 900°C sin sufrir erosión o daño alguno. Se puede observar en el espectro Raman de la muestra tratada a 900°C se reducen significativamente las intensidades de las bandas en 1450 y 1130 cm^{-1} ambas atribuidas a modos de vibración C=C y C-H en trans-poliacetileno (TPA) respectivamente [45] [46]. Esto indica que la estructura en la frontera de grano cambia de principalmente enlaces TPA a principalmente enlaces tipo sp^2 para temperaturas de difusión mayores a 900 °C [47], estos cambios indican la desorción de hidrógeno durante el proceso de dopaje, que se ha reportado en la literatura cuando el diamante está expuesto a altas temperaturas (por encima de 800 °C) [48].

En las imágenes ópticas mostradas en la Figura 34 c) se puede apreciar cualitativamente que las películas de UNCD no sufrieron desprendimiento del sustrato ni daño significativo durante los tratamientos térmicos incluso a temperaturas de 900°C, lo cual es consistente con los espectros Raman y difractogramas de XRD obtenidos. Estos resultados demuestran que la capa protectora de silicio policristalino de ~200 nm aplicada previo a los tratamientos térmicos sobre las películas de UNCD las aísla del oxígeno residual presente en los hornos atmosféricos, permitiendo llevar a cabo procesos térmicos en dichos hornos sin dañar o erosionar la película de UNCD.

4.2.2 Proceso de Dopaje con Átomos de B de Películas de UNCD en Hornos Atmosféricos

No fue posible eliminar la capa de silicio policristalino dopada con átomos de B, a diferencia de la capa de silicio policristalino intrínseco crecida en la sección 3.3.1. Este efecto se puede deber a la diferencia de cristalinidad entre ambas capas de silicio policristalino, ya que el ataque del hidróxido de sodio hacia el silicio es altamente anisotrópico atacando principalmente en la dirección (1 0 0) [49]. En base a estos

resultados se decidió utilizar un plasma de tetrafloruro de metilo (CF_4) creado por medio de la técnica de erosión por iones reactivos (RIE, por sus siglas en inglés) para la eliminación de la capa de silicio policristalino dopado con átomos de B posterior al proceso de difusión. Se diseñó un experimento para determinar la rapidez de erosión de la capa de silicio policristalino con plasma de CF_4 por medio de la técnica de RIE (Trion Sirius-T2 RIE Etcher), para lo cual se cortaron muestras rectangulares de $\sim 1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ de las películas de UNCD con una capa de silicio policristalino de $\sim 200 \text{ nm}$ crecida arriba de ellas. Cada muestra fue colocada en una placa de vidrio y se cubrió la mitad de la muestra con cinta kapton (ver Figura 35), y posteriormente se procedió a realizar los tratamientos de plasma de CF_4 por medio de la técnica de RIE durante 10, 20 y 30 segundos con el objetivo de formar un escalón entre la parte de la muestra expuesta a los iones y la parte cubierta por la cinta kapton.

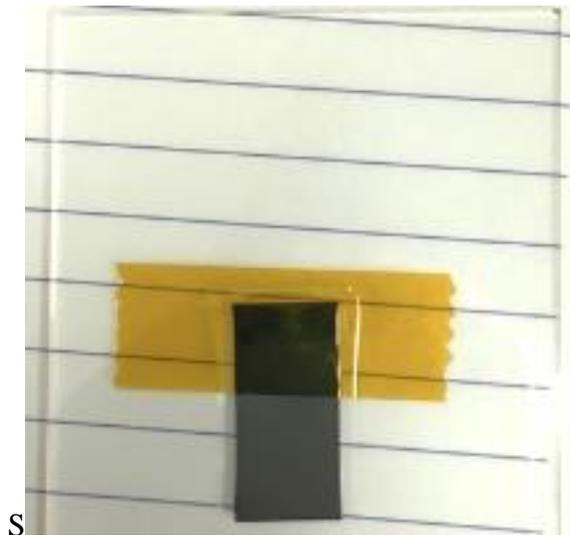


Figura 35. Muestra de una capa de silicio policristalino crecida sobre UNCD colocada en una placa de vidrio con la mitad de la muestra cubierta con cinta kapton para poder formar un escalón al realizar los tratamientos con plasma de CF_4 .

Al terminar los tratamientos de RIE, se retiró la cinta kapton y se midió el escalón creado por medio de perfilometría (Veeco Dektak VIII) con el objetivo de determinar la rapidez de

erosión. La Figura 36 muestra una gráfica de nanómetros erosionados de la capa de silicio policristalino contra tiempo de tratamiento con plasma de CF_4 .

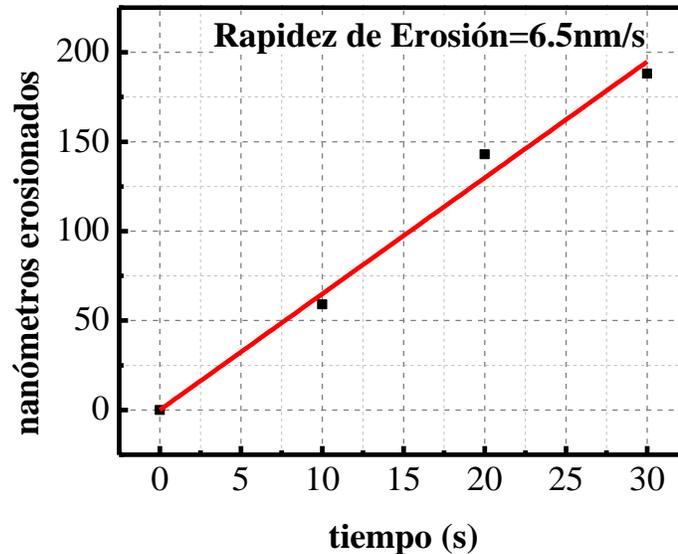


Figura 36. Nanómetros erosionados de silicio policristalino dopado con Boro contra tiempo de tratamiento de plasma de CF_4 utilizando la técnica de RIE.

En la Figura 36 se puede observar una rapidez de erosión de ~ 6.5 nm/s para el silicio policristalino utilizando un tratamiento de plasma de CF_4 por medio de la técnica de RIE, por lo que 30 segundos de tratamiento serían suficientes para eliminar la capa de silicio dopado con átomos de B al terminar el proceso de difusión.

Una vez determinado el método para eliminar la capa de silicio policristalino, se sometieron las películas de UNCD con una capa de silicio policristalino dopado con átomos de B a un tratamiento térmico a 800°C , durante una hora, en un horno atmosférico bajo las mismas condiciones mencionadas en la sección anterior. La capa de silicio policristalino sirvió simultáneamente como capa protectora de oxígeno y fuente de Boro para las películas de UNCD durante el proceso de difusión. Al finalizar el tratamiento térmico, se procedió con eliminar la capa de silicio policristalino utilizando un plasma de CF_4 por medio de la técnica de RIE, y las películas de caracterizaron con difracción de rayos-X (XRD, Rigaku Ultima III, radiación $\text{Cu}_{K\alpha}$, 1.542 \AA) con el objetivo de confirmar la eliminación de la capa

de silicio policristalino de las películas de UNCD. Los difractogramas de las películas de UNCD expuestas a distintos tiempos de tratamiento de plasma de CF_4 se muestran en la Figura 37.

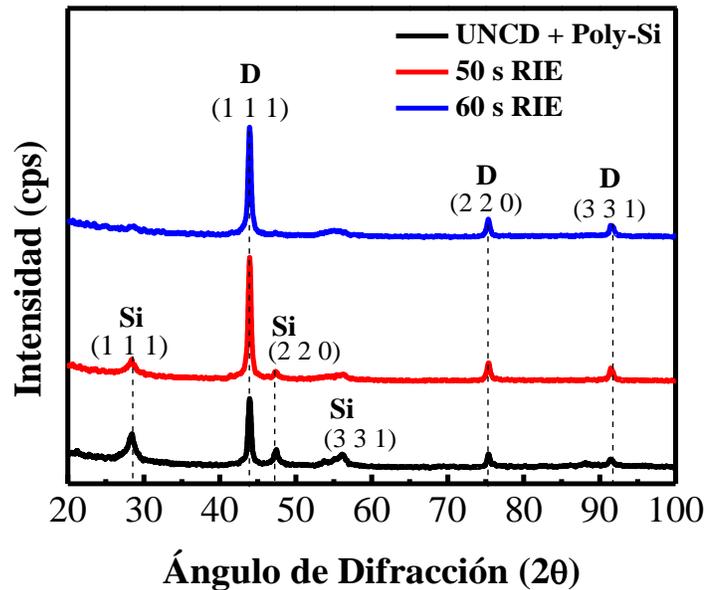


Figura 37. Difractogramas de las películas de UNCD después del proceso de difusión y expuestas a distintos tiempos de tratamiento RIE con plasma de CF_4 para la eliminación de la capa de silicio policristalino dopado con átomos de B.

En los difractogramas mostrados en la Figura 37 además de los picos atribuidos al diamante discutidos en secciones anteriores, se pueden observar picos adicionales atribuidos al silicio correspondientes a los planos (1 1 1), (2 2 0), (3 3 1) en las posiciones de 28.47° , 47.35° y 56.18° respectivamente [44]. Se puede observar en la Figura 37 que sigue quedando una señal de XRD correspondiente al silicio después de exponer la películas de UNCD a un tiempo de RIE de 50 s, y solo se eliminan completamente los picos del silicio de los difractogramas al utilizar un tiempo de RIE de 60 s, el cual es el doble del tiempo esperado (30 s) para eliminar los ~ 200 nm de silicio policristalino en base a la rapidez de erosión determinada anteriormente (ver Figura 36). Esto se puede deber a que el silicio se esté difundiendo simultáneamente con los átomos de B durante el proceso de difusión.

Los espectros Raman y difractogramas de XRD de la película de UNCD antes y después del proceso de difusión se muestran en la Figura 38.

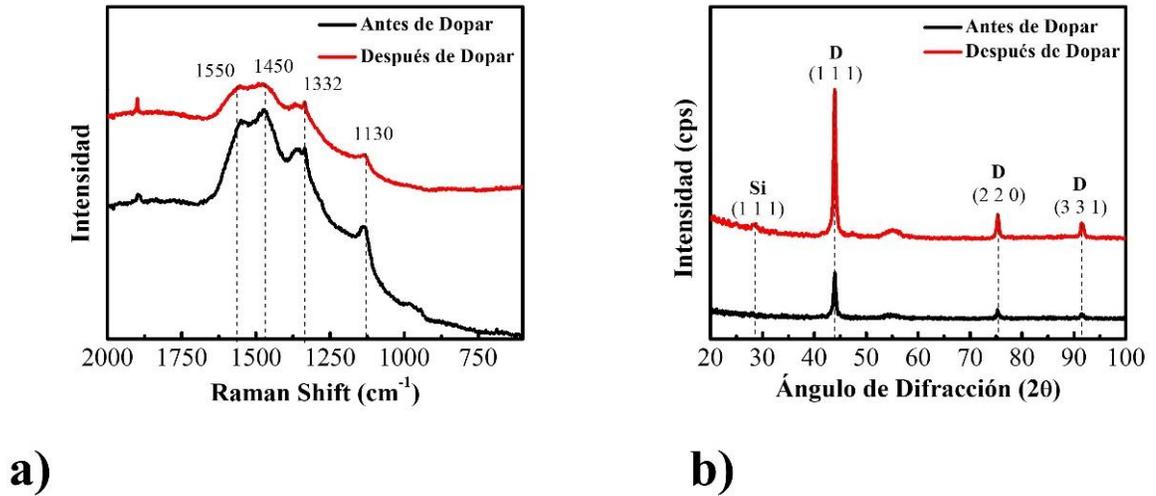


Figura 38. a) Espectros Raman, b) difractogramas de XRD de la película de UNCD antes y después del proceso de dopaje por difusión.

Los espectros Raman y los difractogramas de XRD mostrados en la Figura 38 a) y b) respectivamente, muestran las señales esperadas para las películas de UNCD discutidas anteriormente para la película de UNCD tanto antes como después del proceso de difusión, indicando que las películas de UNCD no sufrieron ningún daño o grafitización durante el proceso de dopaje. Se puede observar en el espectro Raman de la película expuesta a un proceso de difusión a 800°C se reducen significativamente las intensidades de las bandas en 1450 y 1130 cm⁻¹ ambas atribuidas a modos de vibración C = C y C-H en transpoliacetileno (TPA) respectivamente [45] [46]. Esto indica que la estructura en la frontera de grano cambia de principalmente enlaces TPA a principalmente enlaces tipo sp² para temperaturas de difusión mayores a 900 °C [47], estos cambios indican la desorción de hidrógeno durante el proceso de dopaje, que se ha reportado en la literatura cuando el diamante está expuesto a altas temperaturas (por encima de 800 °C) [48].

También se puede observar que la intensidad de los picos de XRD aumentaron significativamente después del proceso de difusión indicando un aumento en el tamaño de grano de la película de UNCD debido a las temperaturas expuestas durante el dopaje [39].

En la Figura 39 se muestran los espectros de alta resolución de XPS de la película de UNCD antes y después del proceso de difusión para el C 1s, B 1s y Si 2p.

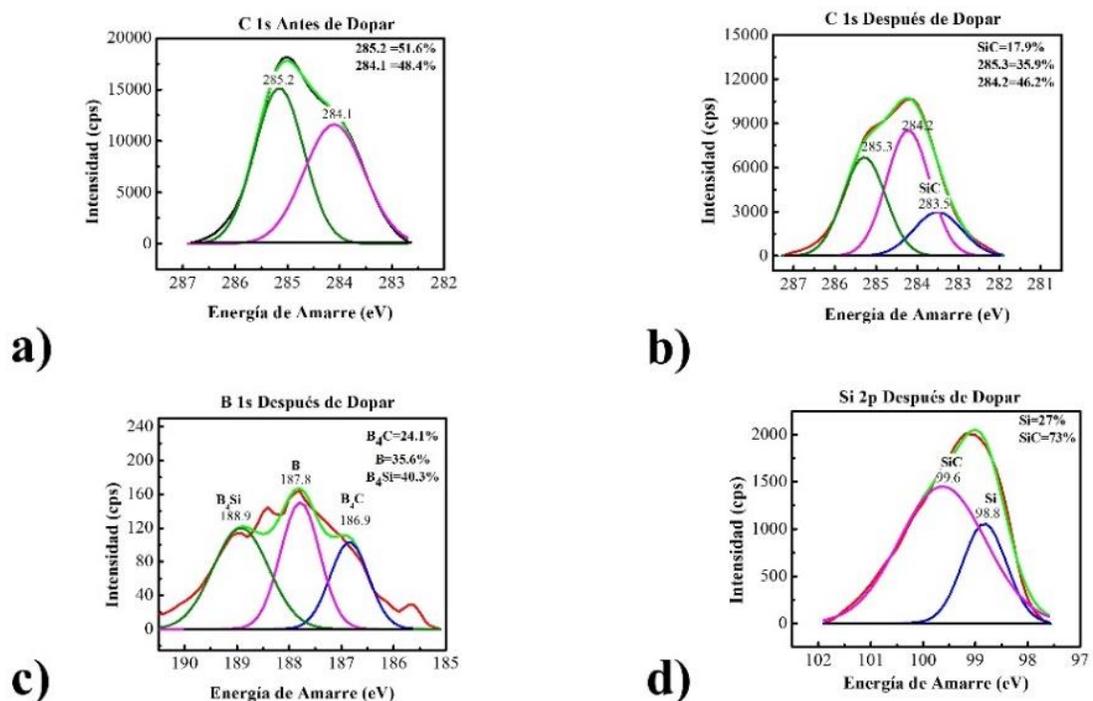


Figura 39. Espectros de alta resolución de XPS de la película de UNCD para el C 1s a) antes y b) después del proceso de difusión, c) B 1s, d) Si 2p después del proceso de difusión.

En los espectros de alta resolución de XPS mostrados en la Figura 39 se puede observar que la señal de carbono de la película de UNCD antes de dopar está formada por dos picos en 284.1 y 285.2 eV tradicionalmente atribuidos a carbono sp^2 y sp^3 respectivamente. Sin embargo, estudios recientes demuestran que la aparición del pico en 285.2 eV se debe a la incorporación de átomos de Ar en la celda de diamante durante el proceso de limpieza de la

muestra, en donde se bombardea con iones de Ar con el objetivo de eliminar contaminantes como carbón y oxígeno atmosférico de la superficie de la muestra. Como efecto secundario de este proceso de limpieza, algunos átomos de Ar se incorporan a la celda cristalina de diamante alterando la energía de amarre [50]. Para el caso de la película de UNCD después de dopar con átomos de B, se puede observar un pico adicional en la señal de carbono en 283.5 eV el cual indica la presencia de carburo de silicio en la superficie [51], por lo que indica que quedó una capa muy delgada de silicio residual en la superficie del UNCD que no se logró eliminar completamente después de utilizar silicio policristalino dopado con átomos de B como fuente de dopante. Este resultado es consistente con la presencia de la señal de silicio (Figura 39 d) en la película de UNCD después de dopar con átomos de B en donde también aparece un pico atribuido al carburo de silicio en 99.6 eV [51]. También se puede observar la presencia de la señal de átomos de B (Figura 39 c), para la película de UNCD después de dopar y esta señal está formada por tres picos en 188.9, 187.8 y 186.9 eV los cuales se les atribuye a siluro de boro (B_4Si), boro elemental (B) y carburo de boro (B_4C) respectivamente [51]. Esto indica que, aunque una proporción de átomos de B se logró incorporar en el UNCD, una fracción significativa de átomos de B detectada se encuentra en la capa residual de silicio policristalino. A partir de estos resultados se decidió hacer un perfil a profundidad con el objetivo de explorar la composición química de la película de UNCD después de dopar a mayores profundidades y poder determinar si se alcanza a apreciar la señal del Boro después de eliminar la capa residual de silicio. Durante el perfil a profundidad, se utilizaron iones de Ar a un voltaje de aceleración de 4kV para erosionar la película de UNCD y tomar los espectros de alta resolución de XPS del boro y el silicio a distintos tiempos de erosión y por lo tanto a distintas profundidades de la película. Los perfiles de XPS del boro y silicio se muestran en la Figura 40.

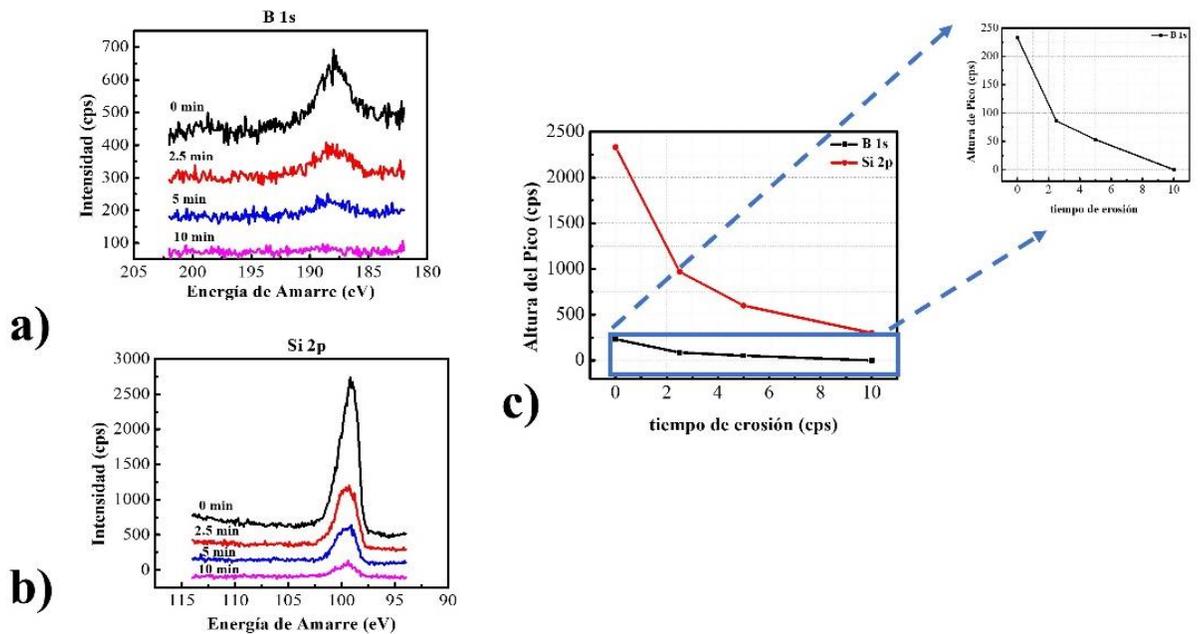


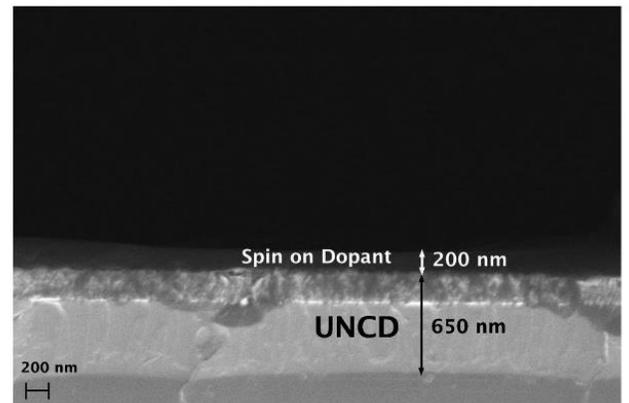
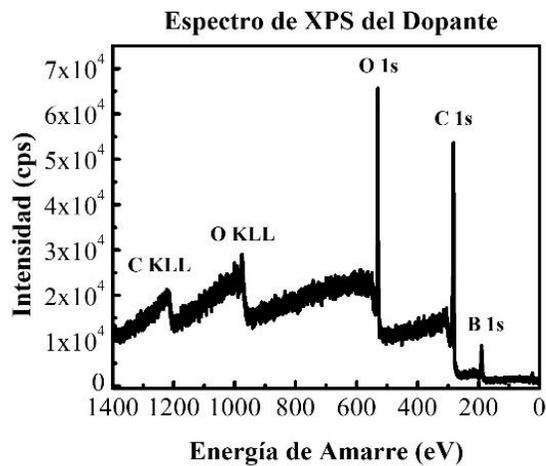
Figura 40. Espectros de alta resolución de XPS a distintos tiempos de erosión de la película de UNCD después del proceso de difusión para a) B 1s, b) Si 2p, c) altura de los picos del B 1s y Si 2p a distintos tiempos de erosión.

En la Figura 40 a) se puede observar que la intensidad de la señal de átomos de B disminuye con el tiempo de erosión y desaparece por completo al llegar a un tiempo de erosión de 10 minutos, indicando que la difusión de átomos de B en la película de UNCD fue muy superficial. También se puede observar que el pico de silicio disminuye con el tiempo de erosión, pero no desaparece, incluso después de un tiempo de erosión de 10 minutos (Figura 40 c), lo cual se podría deber a la difusión del silicio en la película de UNCD como efecto secundario del proceso de dopaje con átomos de B. Esto explicaría la presencia de carburo de silicio (SiC) detectada en el espectro de XPS de alta resolución para el Si 2p (Figura 39 c)). La combinación de estos efectos dificulta eliminar completamente la capa de silicio residual después del proceso de difusión, sin eliminar la capa de UNCD dopada con átomos de B (ver Figura 40 c)). Por lo tanto, este método de dopaje de películas de UNCD con átomos de B no es viable ya que la presencia de silicio causaría interferencia al tratar de medir el cambio de propiedades eléctricas de las películas debido al dopaje con boro. En base a estos resultados, se buscó un método para dopar

películas de UNCD con átomos de B por medio de difusión térmica que no exponga la película de UNCD al oxígeno ni utilice una fuente dopante con silicio durante el proceso de difusión; para lo cual se utilizó un sistema de procesamiento térmico rápido (RTP, por sus siglas en inglés) ya que era el único sistema disponible que permitía realizar procesamientos térmicos minimizando la presencia de oxígeno atmosférico durante el proceso de difusión.

4.2.3 Proceso de Dopaje de Películas de UNCD con Átomos de B por Procesamiento Térmico Rápido (RTP)

Se caracterizó la película fuente de dopante (SOD), depositada en las películas de UNCD por medio de la técnica de espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X, para determinar su composición química, mientras que el espesor de la película SOD se determinó tomando una micrografía SEM de la sección transversal de la película de UNCD con la fuente dopante SOD depositada en su superficie (ver Figura 41).



a)

b)

Figura 41. a) Espectro general de XPS de la fuente de dopante SOD, b) micrografía de la sección transversal de una película de UNCD con la fuente de dopante SOD depositada en su superficie.

Tabla 6. Composición atómica de la película fuente Dopante (SOD) obtenida a partir del espectro general de XPS.

B 1s	20%
C 1s	56%
O 1s	24%

El análisis de XPS mostrado en la Figura 41 a) indica que la película de fuente dopante (SOD) está compuesta por carbono, oxígeno y boro. A partir del espectro general de XPS se hizo una cuantificación para obtener los porcentajes atómicos de cada elemento mencionado y se muestran en la Tabla 6. La micrografía de la sección transversal de la película de UNCD con la fuente dopante (SOD) (Figura 41 b)) muestra que el espesor de la película fuente dopante es de ~200 nm.

La Figura 42 muestra las micrografías de SEM a) vista frontal y b) sección transversal de la película de UNCD crecida sobre SiO₂.

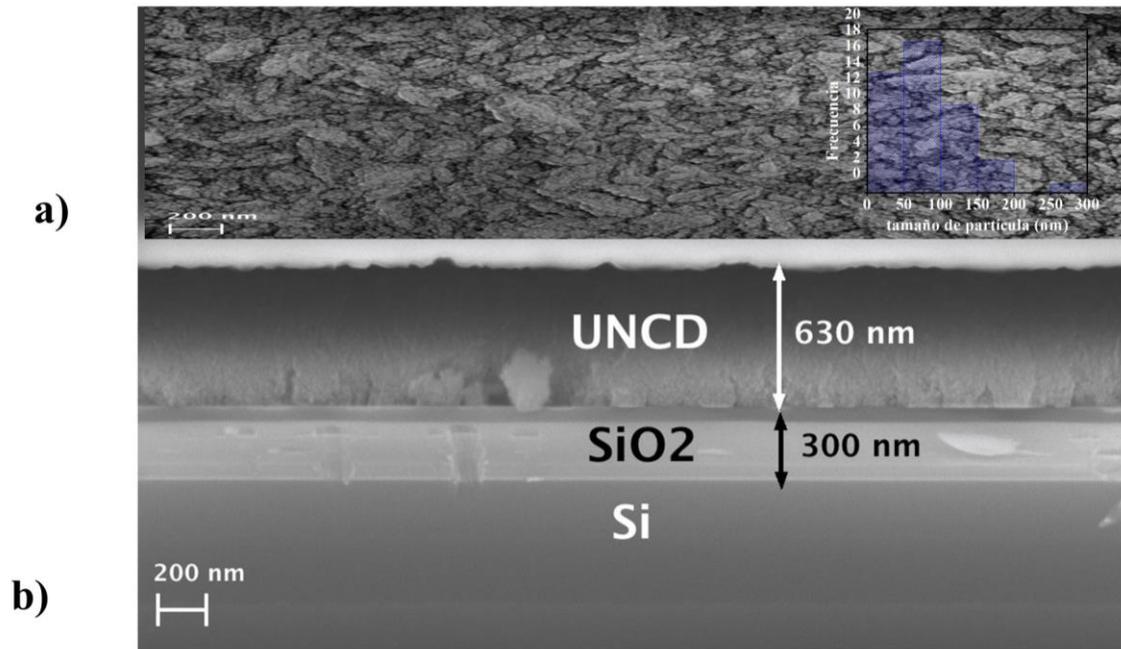


Figura 42. Micrografía de (a) vista frontal, (b) sección transversal de las películas de UNCD utilizadas en este trabajo.

La micrografía SEM de la vista frontal de las películas de UNCD (Figura 42 a)) muestran una morfología lisa con muchos aglomerados como es esperado para las películas de UNCD con tamaños de grano en el orden de 3-5 nm [52]. Los espesores de las películas de SiO₂ y UNCD se determinaron por medio de micrografía SEM de sección transversal (Figura 42 b)), resultando en espesores de 300 y 630 nm respectivamente.

La Figura 43 muestra (a) los espectros Raman, (b) (c) espectros Raman desconvolucionados, (d) difractogramas de XRD de las películas de UNCD antes y después de dopar a distintas temperaturas.

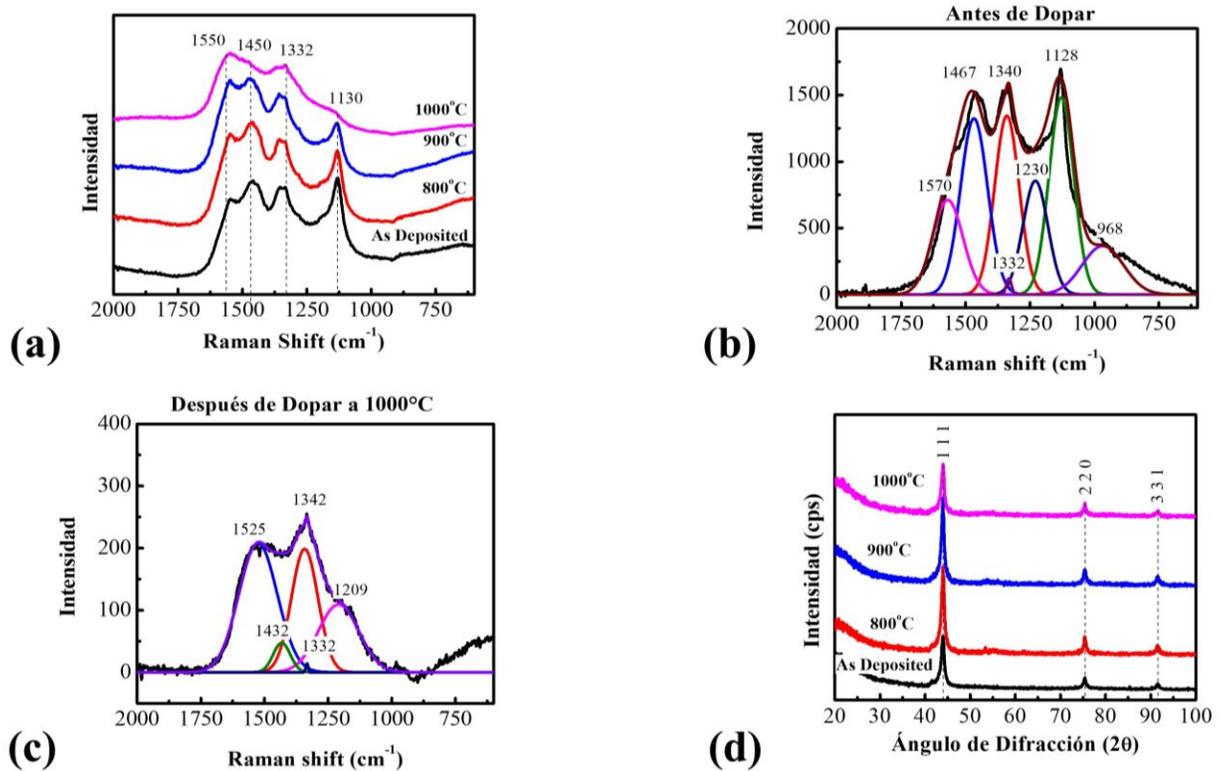


Figura 43. (a) Espectros Raman, (b)(c) espectros Raman desconvolucionados, (d) difractogramas de las películas de UNCD antes y después de dopar con átomos de B a distintas temperaturas.

En los espectros Raman se muestra la banda de 1550 cm^{-1} atribuida al carbono sp^2 , la banda de 1350 cm^{-1} atribuida al desorden indujo carbono sp^2 , la banda de 1450 cm^{-1} atribuida a modos de vibración C=C y las bandas en la región de $\sim 1200\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$ atribuidas enlaces C-H en trans-poliacetileno (TPA), y por último las bandas en la región de $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ se le atribuye a la formación de SiC en la interfase entre el sustrato y la película de UNCD [45] [46]. Todas estas bandas se deben a las señales de límite de grano en las películas UNCD, también se puede observar un pico muy pequeño en 1332 cm^{-1} que es característico del diamante (carbono sp^3). La banda Raman a 1130 cm^{-1} se reduce significativamente después del dopaje para la película dopada a $900\text{ }^\circ\text{C}$, y casi desaparece para la película dopada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la banda a 1450 cm^{-1} se reduce significativamente para las películas dopadas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ y $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Esto indica que la estructura en la frontera de grano cambia de principalmente enlaces TPA a principalmente enlaces tipo sp^2 para temperaturas

de difusión mayores a 900 °C [47], estos cambios indican la desorción de hidrógeno durante el proceso de dopaje, que se ha reportado en la literatura cuando el diamante está expuesto a altas temperaturas (por encima de 800 °C) [48]. El cambio de intensidades relativas de las bandas asociadas a estructuras tipo sp_2 y a enlaces TPA en la frontera de grano se puede apreciar mejor en los espectros desconvolucionados de las películas de UNCD antes y después de dopar con átomos de B a 1000°C (Figura 43 (b) (c)). En donde sobresale la desaparición de la banda en 1130 cm^{-1} para la película de B-UNCD dopada a 1000 °C, y la reducción de la altura relativa a la banda G de la banda en $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$, de ~ 1.87 a ~ 0.23 para las películas de B-UNCD antes y después con átomos de B a 1000°C respectivamente. Los espectros Raman mostrados están formados principalmente por señales atribuidas a la frontera de grano, y por un pico muy pequeño en 1332 cm^{-1} atribuido al diamante como se mencionó anteriormente, esto indica que el tamaño de grano de las películas se encuentra en la escala nanométrica ya que la señal de la frontera de grano opaca fácilmente a la señal de los granos pequeños de diamante debido a la resonancia que experimentan los enlaces tipo sp^2 para espectros Raman medidos con longitudes de onda en el rango del visible [53] [54].

Los difractogramas de XRD solo muestran los picos atribuidos al diamante en 43.9° (1 1 1), 75.4° (2 2 0) y 91.7° (3 3 1) indicando que las películas son en su mayoría de carbono sp^3 sin ninguna fase de grafito [55]. El tamaño de grano se estimó mediante la ecuación de Scherrer-Debye (ver Ecuación 56. Ecuación de Scherrer-Debye) utilizando el FWHM, por del pico (1 1 1) (43.9°). Resultando en un tamaño de grano estimado de aproximadamente 12 nm, que es consistente con los espectros Raman mostrados en la Figura 43 (a), ya que se observa un pico pequeño de 1132 cm^{-1} en los espectros Raman, lo que indica que el tamaño de grano está cerca de la escala nanométrica [45]. La señal XRD permaneció prácticamente igual después del dopaje con átomos de B en todo el rango de temperatura utilizado, lo que indica que no hay grafitización inducida o daño en las películas UNCD durante el proceso de dopaje ya que no hay evidencia de grafito en los difractogramas XRD y los picos de XRD permanecen muy agudos después del dopaje para cada caso, sin cambios significativos en su FWHM. Los valores de FWHM del pico (1 1 1) y los respectivos

tamaños de grano calculados a partir de ellos se muestran en la Tabla 7. Las fluctuaciones de los tamaños de grano de las películas de B-UNCD antes y después de dopar con átomos de B se debe principalmente al error de estimación por medio de la ecuación de Debye-Scherrer ($\pm 5\text{nm}$) [39].

Tabla 7. Tamaños de grano calculados a partir de los difractogramas para las películas de UNCD dopadas a distintas temperaturas.

	FWHM (θ)	L (nm)
Antes de Dopar	0.7413	12
800 °C	0.7163	14
900 °C	0.63837	14
1000 °C	0.73302	12

Los perfiles de concentración de átomos de B medidos por la técnica de SIMS, de las películas de UNCD antes y después de dopar a distintas temperaturas se muestran en la Figura 44.

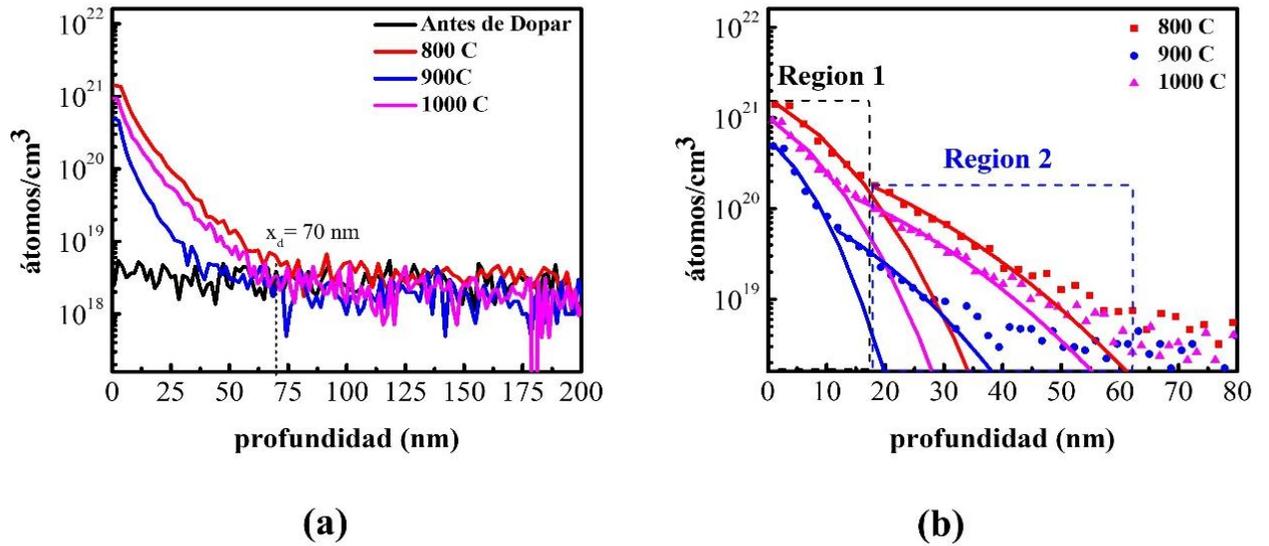


Figura 44. (a) Perfiles de distribución de átomos de B medidos por SIMS, desde la superficie a la profundidad de las películas de UNCD antes y después de dopar a distintas temperaturas. (b) Perfiles de distribución de átomos de B en las películas de NCD dopadas ajustados a la solución de la segunda ley de Fick.

Tabla 8. Difusividades y Concentraciones Superficiales de Átomos de B en las películas de UNCD, obtenidas a partir de los datos de SIMS para las películas dopadas con átomos de B a distintas temperaturas.

T (°C)	Cs (cm ⁻³)	D (cm ² /s)	
		Region 1	Region 2
800	2x10 ²¹	3x10 ⁻¹⁵	13x10 ⁻¹⁵
900	0.6x10 ²¹	1x10 ⁻¹⁵	8x10 ⁻¹⁵
1000	1x10 ²¹	2x10 ⁻¹⁵	12x10 ⁻¹⁵

Los perfiles de SIMS mostrados en la Figura 44 (a) indican que las concentraciones de átomos de B están dentro del mismo orden de magnitud, con una profundidad de difusión de aproximadamente 70 nm y una concentración máxima de átomos de B en la superficie

de aproximadamente 10^{21} cm^{-3} para todas las películas dopadas en el rango de temperatura utilizado en este trabajo, lo que indica un dopaje muy superficial en las películas de UNCD. Las difusividades de átomos de B en las películas de UNCD, para las temperaturas de difusión utilizadas se calcularon ajustando los perfiles SIMS a la segunda solución de ley de Fick para un sólido semi-infinito con concentración de superficie constante (Ecuación 13). Los perfiles de átomos de B ajustados se muestran en la Figura 44 (b), mientras que las concentraciones de superficie de átomos de B y las difusividades calculadas para las películas UNCD dopadas se muestran en la

Tabla 8. Las concentraciones superficiales de átomos de B en las películas de UNCD medidas por SIMS estuvieron entre 0.6×10^{21} y $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, mientras que las difusividades de átomos de B en las películas de UNCD obtenidas de los perfiles SIMS fueron entre $1-3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ para los primeros 20 nm de profundidad de difusión (región 1), y entre $8-12 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ para profundidades mayores a 20 nm (región 2) en el rango de temperatura de 800-1000 °C utilizado. Una posible explicación para el aumento de las difusividades para profundidades mayores (desde 20 nm en adelante) podría ser que la cantidad de fronteras de grano en las películas aumenta con la profundidad facilitando la difusión de átomos de B. La difusividad de átomos de B en el diamante mono cristalino reportado en la literatura a 1200 °C es de alrededor de $2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ [56]. En este trabajo, se obtuvieron difusividades en el mismo orden de magnitud en los primeros 20 nm y 1 orden de magnitud mayor para profundidades mayores a 20 nm para átomos de B en películas de UNCD usando temperaturas mucho más bajas, lo que indica que las fronteras de grano están facilitando la difusión del átomos de B como se mencionó anteriormente, esto también podría explicar por qué la difusividad no cambió mucho con la temperatura en el rango entre 800 y 1000 °C utilizado en este trabajo.

La Figura 45 muestra (a) (b) espectros UPS, (c) espectro XPS de alta resolución del C 1s y (d) diagrama de bandas para las películas de B-UNCD obtenidas en este trabajo.

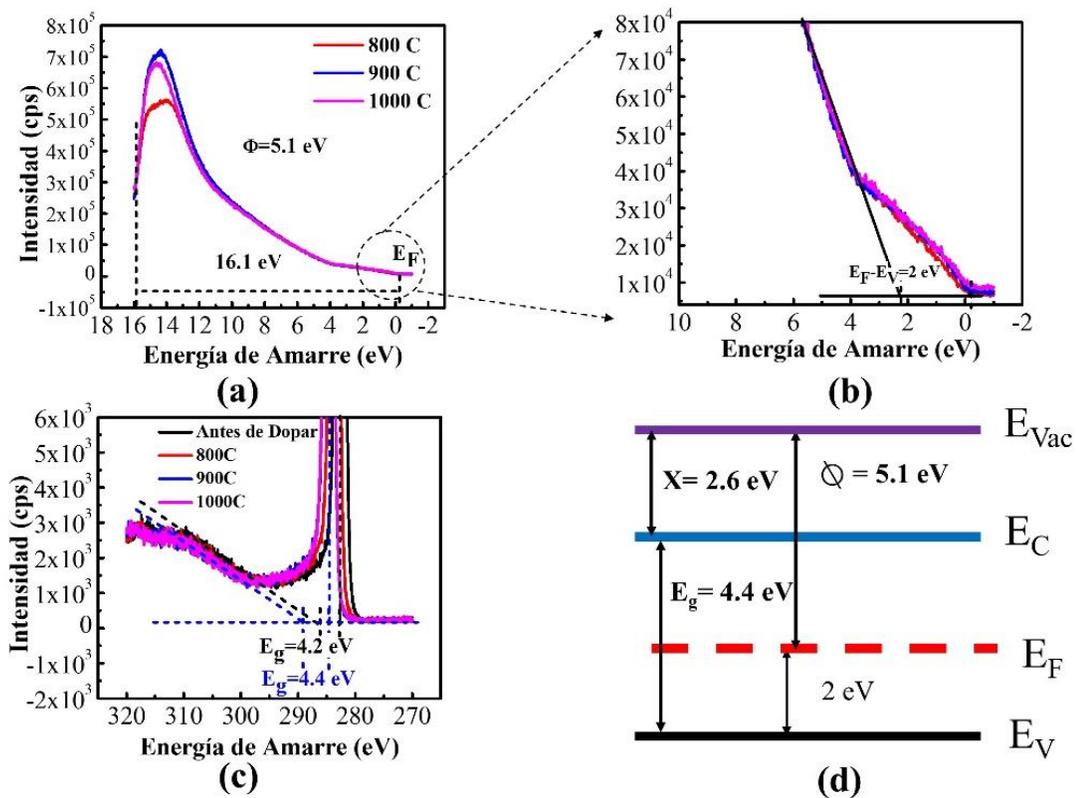


Figura 45. (a) (b) Espectros UPS, (c) espectros XPS de alta resolución del C_{1s} , (d) diagrama de bandas para las películas de UNCD dopadas con Boro.

Los anchos de banda prohibida calculados a partir de los espectros de Plasmón de XPS para el C_{1s} fueron 4.2 eV para la película UNCD sin dopar, y 4.4 eV para las películas de UNCD después del proceso de difusión en todo el intervalo de temperatura. Es bien sabido que el ancho de la banda prohibida para el diamante monocristalino es de 5.5 eV [5], lo que indica que la banda prohibida calculada para las películas de UNCD mostradas en este trabajo es una banda prohibida efectiva que considera tanto la banda prohibida en los granos (5.5 eV) como la banda prohibida en las fronteras de grano.

Las mediciones del UPS muestran que la función de trabajo y el nivel de Fermi son de 5.1 eV y 2 eV respectivamente para todas las películas dopadas en el rango de temperatura en este trabajo. El nivel de Fermi es muy cercano al nivel de aceptador reportado para el átomos de B en el diamante en la literatura (0.37 eV) [5], la diferencia entre el nivel de

Fermi obtenido (2 eV) se puede deber a un nivel de Fermi efectivo que considera tanto la red cristalina como las fronteras de grano presentes en el UNCD. Se extrajo un diagrama de bandas para las películas de UNCD dopadas a partir de la información obtenida en las mediciones UPS/Plasmón de XPS (Figura 45 (d)), en las que se puede observar un comportamiento tipo p para las películas de UNCD ya que el nivel de Fermi se encuentra más cerca del máximo de la banda de valencia que el mínimo de la banda de conducción como se espera para un semiconductor tipo p.

Las propiedades eléctricas de las películas de B-UNCD (densidad de portadores de carga, resistividad eléctrica, movilidad de portadores mayoritarios y comportamiento de semiconductor) medidas por medio de efecto Hall se muestran en la Figura 46 y Tabla 9.

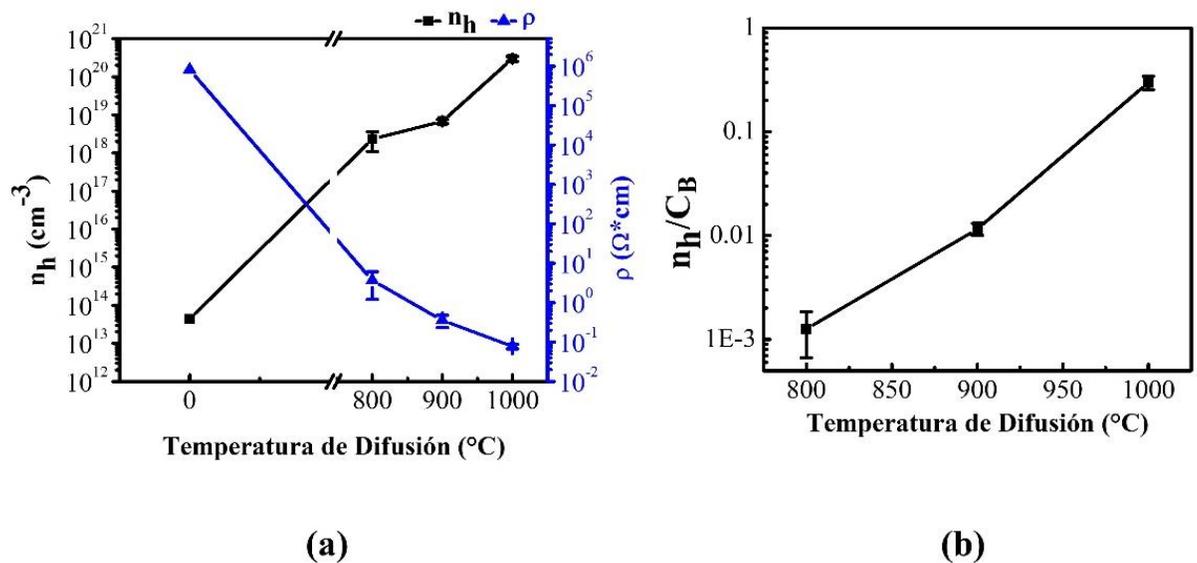


Figura 46. (a) Densidad de portadores de carga y resistividad, (b) relación densidad de portadores/concentración de Boro medida por SIMS de las películas de UNCD antes y después de dopar a distintas temperaturas

Tabla 9 Comportamiento de semiconductor y movilidad de portadores para las películas de UNCD antes y después de dopar a distintas temperaturas.

	tipo	μ (cm^2/Vs)
Antes de Dopar	p	0.212
800°C	p	1.994
900°C	p	1.465
1000°C	p	0.281

Las propiedades eléctricas de las películas de UNCD (concentración de portador, resistividad y movilidad de portadores de carga) se exploraron utilizando mediciones de Hall (Figura 46). A pesar de que la concentración de átomos de B medida por SIMS (Figura 44 (c)) estuvo dentro del mismo orden de magnitud para las películas de UNCD dopadas con átomos de B en todo el rango de temperatura utilizado, las mediciones Hall muestran que la concentración de portadores en las películas de UNCD aumentó por varios órdenes de magnitud a medida que la temperatura de difusión aumentaba. Con una disminución respectiva de la resistividad en los mismos órdenes de magnitud, con concentraciones de portadores de 4.37×10^{13} , 2.34×10^{18} , 6.73×10^{18} , $2.98 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para las películas de UNCD antes de dopar y dopadas a 800 °C, 900 °C y 1000 °C respectivamente con respectivas resistividades de 8.12×10^5 , 3.67, 0.36, 0.078 $\Omega \cdot \text{cm}$. Una explicación de estos resultados es que a pesar de que la concentración de átomos de B fue similar en todas las películas de UNCD dopadas con átomos de B en este trabajo, la densidad de los átomos de B activados como dopante aumentó con la temperatura de difusión. Esto se debe al hecho de que solo los átomos de impurezas que ocupan sitios de sustitución en la red cristalina aportan portadores de carga al semiconductor, y la probabilidad de átomos de B ocupen sitios de sustitución en la película de UNCD aumenta con la temperatura. Se observa un efecto similar en los dopantes implantados con iones, que requieren un paso de recocido para que las impurezas se activen y comiencen a actuar como dopantes en el

semiconductor [29]. La relación de portadores de carga-concentración de átomos de B superficial se calculó para cada temperatura de dopaje utilizada a partir de los datos de Hall y SIMS (Figura 46 (b)), a partir de la cual se puede estimar el porcentaje de átomos de B que ocupan sitios de sustitución en la matriz de UNCD. Se puede observar que la relación de portadores de carga a concentración de átomos de B en la superficie aumentó exponencialmente con la temperatura, indicando que el porcentaje de átomos de B ocupando sitios de sustitución en las películas de UNCD aumentó con la temperatura de difusión explicando las diferencias en la resistividad de las películas a pesar de la concentración total de átomos de B fue similar en todas las películas dopadas.

La Tabla 9 muestra el comportamiento de los semiconductores y la movilidad de portadores del UNCD antes y después del dopaje. El comportamiento de semiconductor fue tipo p para todas las películas de UNCD, debido a que el hidrógeno actúa como una trampa de electrones para la película antes de dopar, y debido al dopante utilizado (Boro) para las películas dopadas. La movilidad de los portadores estuvieron entre 0.281-1.994 cm^2/V para las películas de UNCD mostradas en este trabajo, estos valores son cercanos a la movilidad del portador para UNCD determinada previamente por el grupo del Profesor Auciello (2.54 cm^2 / Vs) [46].

4.3 Crecimiento de Películas de UNCD con Nitrógeno Incorporado en las Fronteras de Grano (N-UNCD)

Se varió la potencia de microondas (3500, 4000, 4500 W), manteniendo la presión total a 70 mbar con el objetivo de determinar la potencia óptima para crecer películas de N-UNCD con la mayor conductividad eléctrica posible. Los espectros Raman de las películas de N-UNCD crecidas a distintas potencias se muestran en la Figura 47.

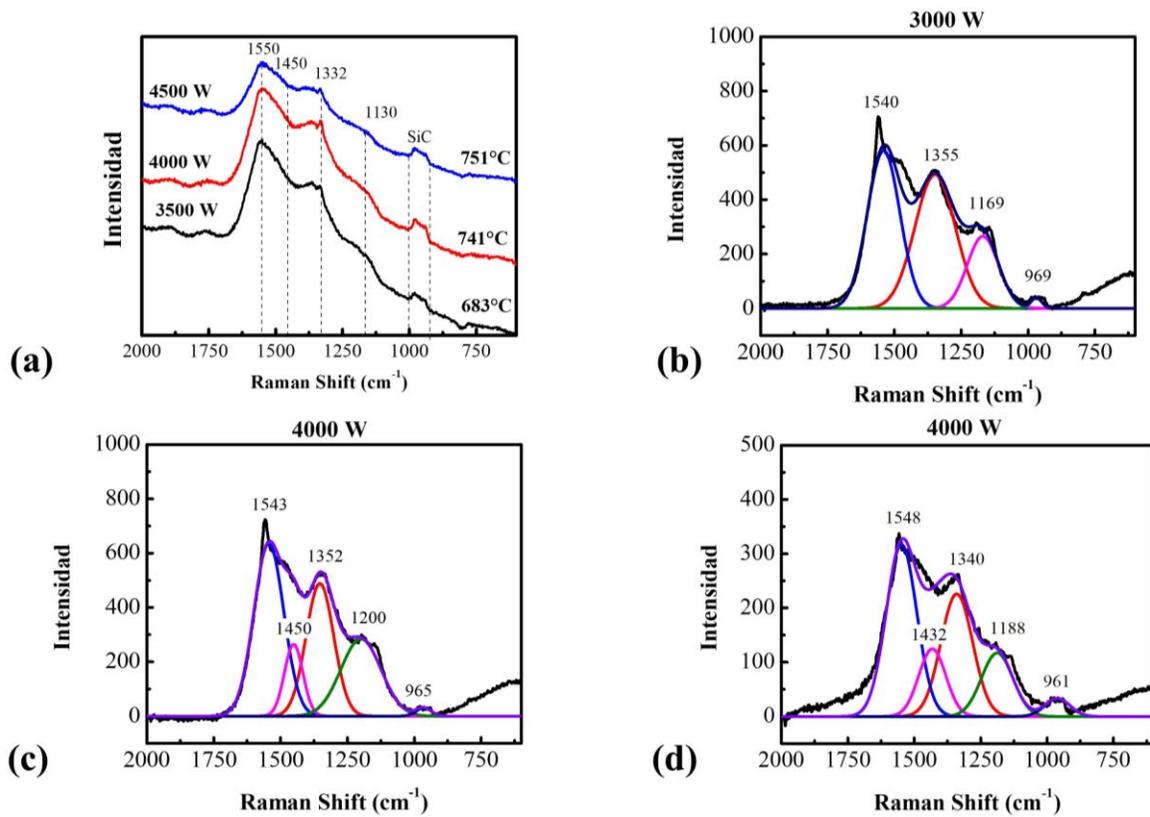


Figura 47. (a) Espectros Raman, (b) (c) (d) espectros Raman desconvolucionados de las películas de N-UNCD crecidas a distintas potencias de microondas, manteniendo la presión total a 70 mbar.

En los espectros Raman mostrados en la Figura 47 se pueden apreciar las bandas características del UNCD [54] discutidas en secciones anteriores, sin embargo se redujeron significativamente las bandas en 1450 y 1130 cm^{-1} atribuidas a modos de vibración C=C y C-H en el transpoliacetileno respectivamente [53]. Esto indica que al incorporar nitrógeno (N_2) a la mezcla de gases percursoros durante el crecimiento, se reduce la cantidad de transpoliacetileno presente en las fronteras de grano y se sustituye por enlaces tipo sp^2 , esto se podría deber a que el nitrógeno compita con el hidrógeno para ocupar un lugar en las fronteras de grano del UNCD. Las intensidades relativas de las bandas que forman los espectros Raman se pueden apreciar a mayor detalle en los espectros desconvolucionados (Figura 47 (b) (c) (d)). También se observó que la temperatura del sustrato durante el

crecimiento aumenta con la potencia de microondas, obteniendo una temperatura máxima de 751°C para la película de N-UNCD crecida a 4500 W.

Las resistividades eléctricas de las películas de N-UNCD crecidas a distintas potencias de microondas se midieron por el método de 4 puntas y los resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Resistividades eléctricas de las películas de N-UNCD crecidas a distintas potencias de microondas

Potencia (W)	Resistividad (Ωcm)
3500	Fuera de rango
4000	Fuera de rango
4500	$0.24-19 \times 10^4$

Las películas de N-UNCD crecidas a 3500 y 4000 W presentaron una resistividad eléctrica por encima del rango de medición del equipo utilizado indicando que la incorporación de nitrógeno fue muy baja para estas dos películas, mientras que la película crecida a 4500 W mostró una resistividad eléctrica de $0.24-19 \times 10^4 \Omega\text{cm}$, indicando que esta fue la película que mostró la mayor conductividad (menor resistividad) eléctrica de esta serie experimental. La resistividad eléctrica medida para la película de N-UNCD crecida a 4500 W sigue siendo muy alta ($\sim 10^4 \Omega\text{cm}$) por lo que la incorporación de nitrógeno fue poca pero mayor a las películas crecidas a potencias más altas indicando que al aumentar la potencia de microondas se aumenta la incorporación de nitrógeno en el N-UNCD debido a que al aumentar la potencia de microondas aumenta la temperatura del sustrato, la cual la literatura reporta que es crítica para la incorporación del nitrógeno en el UNCD [57].

En base a estos resultados se creció otra serie de películas de N-UNCD variando la presión total (70, 80, 90, 100 mbar) manteniendo la potencia de microondas a 4500 W, con el objetivo de determinar la presión de creciente que resultara en la película de UNCD con máxima conductividad (mínima resistividad) eléctrica. Los espectros Raman y difractogramas de XRD de las películas de N-UNCD crecidas a distintas presiones se muestran en la Figura 48.

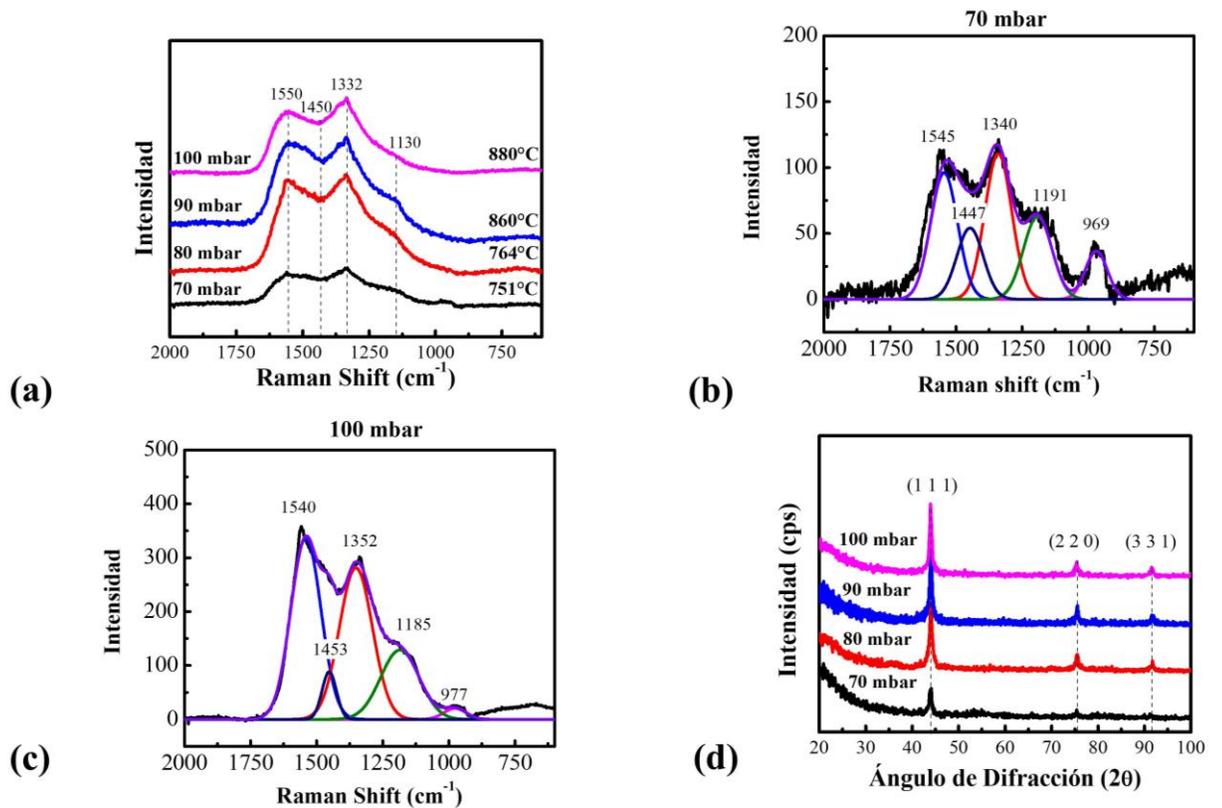


Figura 48. (a) Espectros Raman, (b) (c) espectros Raman desconvolucionados, (d) difractogramas de las películas de N-UNCD crecidas a distintas presiones, manteniendo la potencia de microondas a 4500 W.

En los espectros Raman mostrados en la Figura 48 (a) se puede observar que todas las películas crecidas a distintas presiones muestran las bandas características del UNCD discutidas en secciones anteriores [54]. La intensidad de la banda en 1130 cm^{-1} asociada a enlaces C-H, se reduce al aumentar la presión total durante el crecimiento, hasta

desaparecer para la película de N-UNCD crecida a 100 mbar, indicando que al aumentar la presión total se está reduciendo la cantidad de hidrógeno en las fronteras de grano. También se puede observar que se reduce la intensidad de la banda en 1450 cm^{-1} asociada a enlaces C=C en el transpoliacetileno al aumentar la presión total, haciendo que aumente las intensidades de las banda D y G en el espectro Raman, ambas asociadas a enlaces tipo sp^2 , indicando que la cantidad de enlaces tipo sp^2 , los cuales se correlacionan con una alta conductividad eléctrica en el UNCD [27] [47], aumenta con la presión total durante el crecimiento. La temperatura del sustrato durante el crecimiento aumentó con la presión, obteniendo temperaturas de 751, 764, 860, 880°C para las películas crecidas a 70, 80, 90, 100 mbar respectivamente. Esto se debe a que al aumentar la presión total, se concentra el plasma durante el crecimiento permitiendo aumentar la temperatura del sustrato, explicando la disminución de las bandas asociadas al transpoliacetileno en los espectros Raman al aumentar la presión durante el crecimiento, ya que se ha reportado en la literatura que la cantidad de enlaces tipo transpoliacetileno presentes en las fronteras de grano del UNCD se reduce al aumentar la temperatura del sustrato [47]. El cambio de intensidades relativas de las bandas que forman los espectros Raman al aumentar la presión de crecimiento se puede apreciar a mayor detalle en los espectros desconvolucionados de las películas de N-UNCD crecidas a 70 y 100 mbar (Figura 48 (b) (c)). En donde sobresale la reducción de las alturas relativas a la banda G de las bandas en 1450 cm^{-1} (de ~ 0.57 a ~ 0.26) y en 1130 cm^{-1} (de ~ 0.67 a ~ 0.37) para las películas de N-UNCD crecidas a 70 y 100 mbar respectivamente.

Los difractogramas de XRD (Figura 48 (d)) de las películas de N-UNCD crecidas a distintas presiones solo muestran los picos atribuidos al diamante en 43.9° (1 1 1), 75.4° (2 2 0) y 91.7° (3 3 1) indicando que las películas son en su mayoría de carbono sp^3 sin ninguna fase de grafito [55]. El tamaño de grano se estimó mediante la ecuación de Scherrer-Debye (ver Ecuación 56) utilizando el ancho a medio máximo (FWHM, por sus siglas en inglés) del pico (1 1 1) (43.9°), resultando en un tamaño de grano entre 7-9 nm para las películas de N-UNCD crecidas a distintas presiones, indicando que el tamaño de grano estimado se encuentra dentro del rango del UNCD [16]. Los tamaños de grano

estimados de las películas de N-UNCD crecidas a distintas presiones se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Tamaños de grano estimados con la ecuación de Scherrer-Debye para las películas de N-UNCD crecidas a distintas presiones, manteniendo la potencia de microondas a 4500 W.

Presión (mbar)	FWHM (θ)	Tamaño de Grano (nm)
70	1.20	7
80	1.23	7
90	1.11	8
100	0.93	9

Se tomaron micrografías de SEM (vista frontal y sección transversal) para determinar la morfología y espesor de las películas de N-UNCD crecidas a distintas presiones y se muestran en la Figura 49.

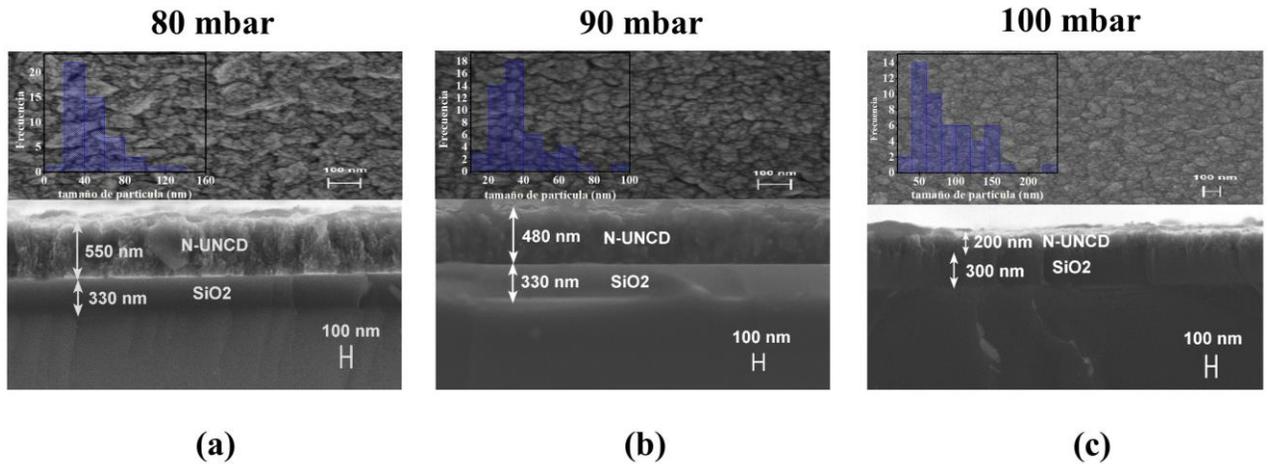


Figura 49. Micrografías de SEM de vista frontal y sección transversal de las películas de N-UNCD crecidas a a) 80, b) 90, c) 100 mbar.

Las micrografías mostradas en la Figura 49 muestran una morfología lisa formada por muchos aglomerados como es típico para el UNCD [16] para las películas crecidas en todo el rango de presión utilizado durante en esta serie experimental. En las micrografías de sección transversal (Figura 49) se puede observar que el espesor de las películas de N-UNCD son de 550, 480 y 200 nm para las películas crecidas a 80, 90 y 100 mbar respectivamente. La disminución del espesor de la película al aumentar la presión de crecimiento se puede deber a falta de uniformidad en el depósito ya que, al aumentar la presión total, el plasma se concentra y no alcanza a cubrir completamente el sustrato. Los espesores obtenidos se encuentran por debajo de los ~630 nm obtenidos para las películas de UNCD intrínseco, esto se debe a que la rapidez de crecimiento del UNCD disminuye al agregar nitrógeno a la mezcla de gases percursoros ya que el nitrógeno atómico puede erosionar parte de la película de UNCD formando radicales CN [58].

Las resistividades eléctricas de las películas de N-UNCD crecidas a distintas presiones se midieron por el método de 4 puntas y los resultados se muestran en la Figura 50.

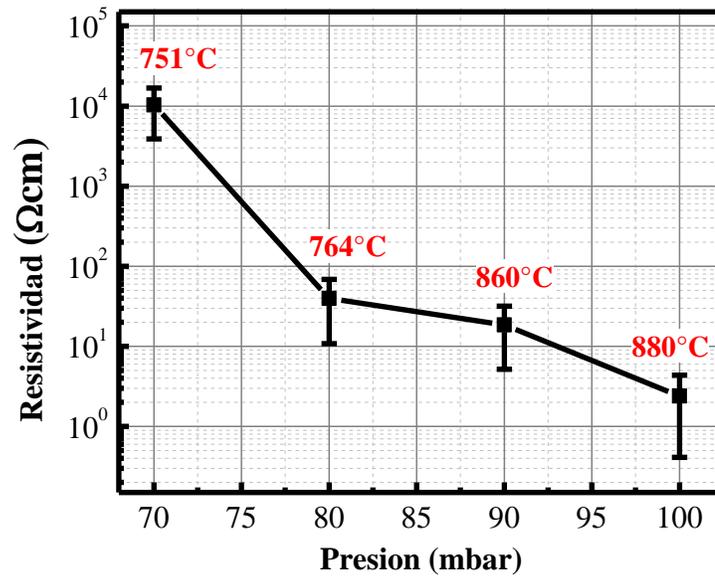


Figura 50. Resistividad eléctrica contra presión para las películas de N-UNCD crecidas a distintas presiones, manteniendo la potencia de microondas a 4500 W.

En la Figura 50 se puede observar que la resistividad eléctrica de las películas de N-UNCD baja por varios órdenes de magnitud al aumentar la presión total de crecimiento manteniendo la potencia de microondas a 4500 W, resultando en resistividades eléctricas del orden de 10^4 , 10^2 , 10^1 y 10^0 Ωcm para las películas de N-UNCD crecidas a 70, 80, 90 y 100 mbar respectivamente. El aumento de presión total va acompañado de un aumento en la temperatura de sustrato durante el crecimiento (ver Figura 50) resultando en una temperatura máxima de sustrato de 880°C para la película de N-UNCD crecida a 100 mbar, la cual fue la que presentó la mínima resistividad (máxima conductividad eléctrica) de 0.32-6 Ωcm. Por lo que al aumentar la presión total durante el crecimiento, el plasma se concentra, aumentando la temperatura del sustrato la cual es crítica para lograr la incorporación de nitrógeno en el N-UNCD y así poder obtener una alta conductividad eléctrica [57] [27].

Se realizaron mediciones Hall (Lake Shore 8400 Series) utilizando el método de Van der Pauw a las películas de N-UNCD crecidas a 70 y 100 mbar manteniendo la potencia de

microondas fija a 4500 W, con el objetivo de determinar la concentración de portadores de carga y confirmar el comportamiento tipo n de las películas de N-UNCD crecidas en este trabajo. Previamente se cortaron muestras cuadradas de $\sim 1 \text{ cm}^2$ de las películas a medir y se le depositaron contactos eléctricos triangulares en las esquinas de las muestras, los cuales consistieron en 30 nm de Cr como capa de adhesión y 200 nm de Au como contacto óhmico. Para el depósito de los contactos se le colocaron a las muestras máscaras de acetato con la forma del contacto deseado (ver Figura 18) y se procedió a depositar las capas de Cr y Au por medio de la técnica de evaporación por haz de electrones (e-Beam) en un ambiente de cuarto limpio (clase 10,000), para lo que se utilizó un evaporador Temescal 1800. Los resultados de las mediciones Hall se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Comparación de Propiedades eléctricas de las películas de N-UNCD crecidas a 70 y 100 mbar obtenidas por efecto Hall y 4 puntas.

Mediciones Hall						4 puntas
P (mbar)	Espesor (nm)	portadores (cm^{-3})	tipo	movilidad (cm^2/Vs)	resistividad (Ωcm)	resistividad (Ωcm)
70	550	1.89×10^{14}	n	0.75	4.40×10^4	$0.44-1.8 \times 10^4$
100	200	2.89×10^{17}	n	37	5.82×10^{-1}	$3.2-60 \times 10^{-1}$

Las mediciones Hall mostradas en la Tabla 12 muestran un comportamiento tipo n para las películas de N-UNCD crecidas a 70 y 100 mbar, lo cual es lo esperado cuando se incorpora el nitrógeno en el UNCD ya que el nitrógeno satisface 4 enlaces covalentes dejando un electrón libre en la banda de conducción [26] [27]. La concentración de portadores de carga medida por efecto Hall fue de $\sim 10^{14}$ y $\sim 10^{17}$ para las películas de N-UNCD crecidas a 70 y 100 mbar respectivamente, indicando que la incorporación del nitrógeno en el UNCD aumentó con la presión de crecimiento debido al aumento de temperatura del sustrato al aumentar la presión durante el crecimiento discutido anteriormente; mientras que la movilidad de portadores de carga aumentó 2 órdenes de magnitud al aumentar la presión durante el crecimiento de 70 a 100 mbar, lo cual se podría deber a un cambio en la estructura en las fronteras de grano al aumentar la temperatura. La combinación del aumento de portadores de carga por 3 órdenes de magnitud y el aumento de la movilidad de

portadores libres por 2 órdenes de magnitud explican el aumento de conductividad (disminución de resistividad) eléctrica de las películas de N-UNCD por 5 órdenes de magnitud (de 10^4 a $10^{-1} \Omega\text{cm}$) al aumentar la presión total de 70 a 100 mbar ya que la conductividad eléctrica es proporcional a la densidad de portadores de carga y a la movilidad de portadores libres, la cual se puede expresar de acuerdo a la siguiente ecuación [26]:

$$\sigma = en\mu$$

Ecuación 57. Conductividad eléctrica en función de densidad y movilidad de portadores de carga.

Donde σ es la conductividad eléctrica, e es la carga elemental, n es la densidad de portadores de carga y μ es la movilidad de portadores libres.

Se le hizo análisis de XPS a la película de N-UNCD crecida a 80 mbar y 4500 W con el objetivo de encontrar la presencia de nitrógeno y por lo tanto confirmar la incorporación de nitrógeno en las películas de N-UNCD crecidas en este trabajo. Los espectros de alta resolución de XPS sobre las regiones del C1s y N1s de la película de N-UNCD crecida a 80 mbar se encuentran en la Figura 51.

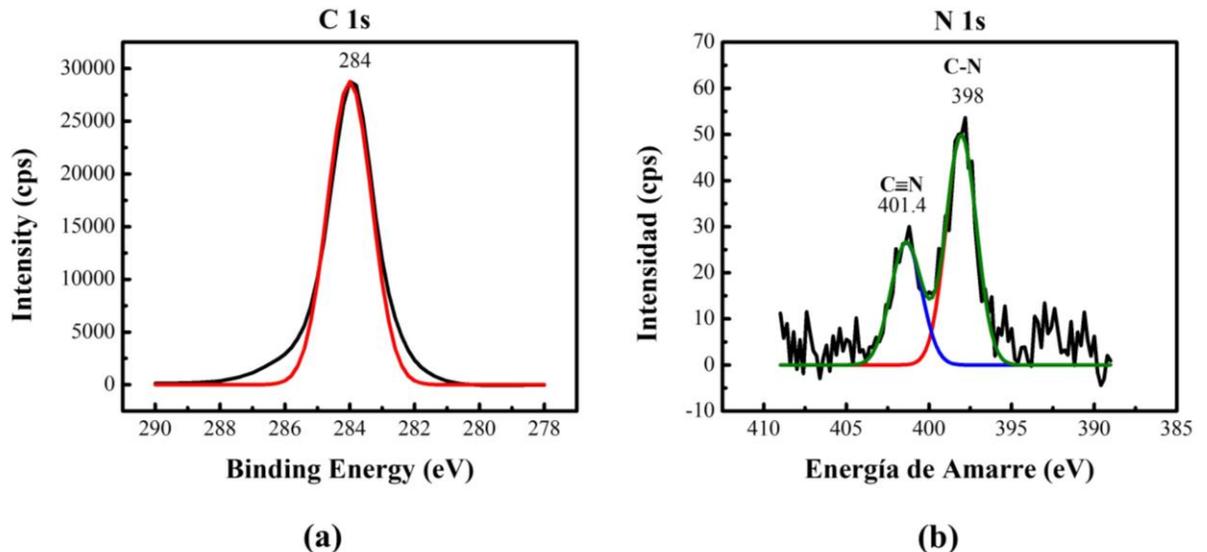


Figura 51. Espectros de alta resolución de XPS sobre las regiones de (a) C1s y (b) N1s para la película de N-UNCD crecida a 80 mbar.

En el espectro de XPS en la región del C1s mostrado en la Figura 51 (a) se puede observar que la señal está compuesta por un pico en 284 eV atribuido al carbono elemental [51], con un ancho a mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés) de 1.64 eV. Por lo general los picos en 284 y 285 eV en la región del C1s se atribuyen a carbono sp^2 y sp^3 respectivamente, sin embargo fue recientemente demostrado por Veyan et al que no se puede distinguir entre ambas formas de hibridación del carbono por medio de XPS, y el corrimiento a 285 eV del pico de C1s se debe a la incorporación de átomos de Ar en la red de diamante al momento de limpiar la muestra con iones de Ar previo al análisis de XPS [50]. El espectro de XPS sobre la región del N1s para la película de N-UNCD crecida a 80 mbar se muestra en la Figura 51 (b), y en él se puede observar una clara señal en el espectro indicando la presencia de nitrógeno en la muestra, la cual está formada por dos picos en 398 y 401.4 eV los cuales se deben a enlaces C-N y $C\equiv N$ respectivamente [51]. Esto confirma la incorporación de nitrógeno en las películas de N-UNCD crecidas en este trabajo, y se correlaciona con la alta conductividad eléctrica obtenida como fue reportado anteriormente en la literatura [27].

En la Tabla 13 se comparan las resistividades eléctricas obtenidas para las películas de UNCD intrínseco, N-UNCD crecido a 100 mbar y 4500, y B-UNCD dopado a una temperatura de difusión de 1000°C, obtenidas en este trabajo.

Tabla 13. Resistividades eléctricas de las películas de UNCD, N-UNCD y B-UNCD obtenidas en este trabajo.

Muestra	Resistividad (Ωcm)
UNCD	7.3×10^5
N-UNCD	0.32-6

B-UNCD	$0.7-1 \times 10^{-1}$
--------	------------------------

En la Tabla 13 se puede observar que se logró aumentar la conductividad (reducir la resistividad) eléctrica del N-UNCD ($0.32-6 \Omega\text{cm}$) por 5 órdenes de magnitud con respecto al UNCD intrínseco ($7.3 \times 10^5 \Omega\text{cm}$), mientras que la película de B-UNCD dopada a 1000°C presentó una resistividad eléctrica de 6 órdenes de magnitud ($0.7-1 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$) por debajo del UNCD intrínseco. Esto indica que se logró obtener una alta conductividad eléctrica tanto para las películas de UNCD con nitrógeno incorporado en las fronteras de grano (N-UNCD) como para las películas de UNCD dopadas con boro (B-UNCD), siendo las películas de B-UNCD más conductoras que las de N-UNCD por 1 orden de magnitud; pero con la desventaja que las películas de B-UNCD solo están dopadas en los primeros 70 nm debido a que se doparon por difusión post crecimiento, mientras que las películas de N-UNCD presentan incorporación de nitrógeno en toda la película ya que se incorporó el nitrógeno desde su crecimiento. La desventaja de utilizar una película de UNCD que no se encuentre uniformemente dopada como cátodo emisor en un dispositivo PETE, consiste en que se tendría una interfase aislante en medio de dos regiones conductoras (película de UNCD dopada y sustrato), formando un capacitor. Esto ocasionaría que se requiera un mayor voltaje de polarización entre el cátodo emisor y el ánodo colector para poder observar la emisión de electrones por efecto PETE, reduciendo la eficiencia del dispositivo.

4.4 Mediciones de Emisión Termiónica Foto Asistida (PETE)

Las densidades de corriente de emisión obtenidas se ajustaron la ecuación de emisión PETE (Ecuación 25) con el objetivo de calcular la afinidad electrónica teórica a partir de la corriente de emisión de electrones y compararla con el valor medido por UPS en este trabajo. Las densidades de corriente medidas a distintas temperaturas y su respectivo ajuste al modelo PETE se muestran en la Figura 52.

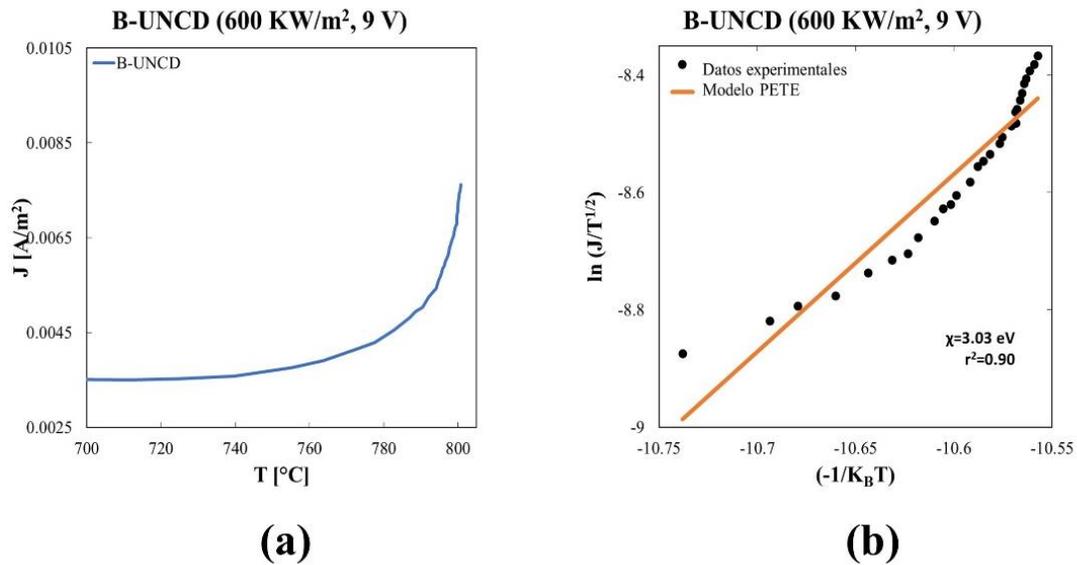


Figura 52. (a) Densidades de corriente emitidas por la película de B-UNCD a distintas temperaturas, (b) ajuste al modelo PETE de las respectivas densidades de emisión de corriente medidas.

En la Figura 52 (a) se observa que la densidad de corriente emitida por la película de B-UNCD aumenta de forma no lineal con la temperatura hasta alcanzar una densidad de corriente de emisión máxima de $\sim 0.007 \text{ A/m}^2$ (700 nA/cm^2) a una temperatura de $\sim 800^\circ\text{C}$, la cual se encuentra 2 órdenes de magnitud arriba que la corriente de emisión termiónica reportada en la literatura para el diamante microcristalino dopado con átomos de B ($\sim 6 \text{ nA/cm}^2$) en un rango de temperatura de $1020\text{-}1120^\circ\text{C}$ [10]. Esto se puede deber al efecto combinado de la contribución fotónica (efecto PETE) y de la cantidad de fronteras de grano (tamaño de grano $\sim 10 \text{ nm}$) en la película de B-UNCD, las cuales facilitan la emisión de electrones. Estos resultados son consistentes con los reportados en la bibliografía para la emisión de campo de películas de N-UNCD, las cuales presentan altas corrientes de emisión de campo debido a la gran cantidad de fronteras de grano presentes en dichas películas [28]. En la Figura 52 (b) se muestra el ajuste al modelo PETE de las densidades de corriente emitidas por la película de B-UNCD. La afinidad electrónica calculada con el ajuste al modelo PETE es de 3.03 eV , y el coeficiente de correlación del ajuste es de 0.9 indicando que las densidades de corriente de emisión obtenidas tienen un buen ajuste al

modelo PETE en el rango de temperatura utilizado. La afinidad electrónica calculada (3.03 eV) se encuentra cerca del valor medido por UPS (2.7 eV) en este trabajo, indicando que las densidades de corriente de emisión obtenidas son consistentes con las esperadas para la película de B-UNCD utilizada de acuerdo con su afinidad electrónica medida.

Las mediciones de emisión PETE para las películas de N-UNCD se realizarán en trabajos futuros. Se espera que muestren una mayor densidad de corriente de emisión que las películas de B-UNCD debido a que el N-UNCD es un material tipo-n por lo que su nivel de Fermi se encuentra más cercano al mínimo de la banda de conducción, contribuyendo a una reducción en la función de trabajo. En la literatura se han reportado funciones de trabajo de 1.29 eV y corrientes de emisión termiónica de $\sim 200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a 700°C , para películas de N-UNCD [23].

5. Conclusiones

Efecto de la Composición de Gases Precursores, Presión y Potencia de Microondas sobre la Rapidez de Crecimiento y Tamaño de Grano en las Películas de Diamante Policristalino

Se logró determinar el efecto de la presión, composición de gases precursores y potencia de microondas en el tamaño de grano y rapidez de crecimiento de películas de diamante policristalino. Se observó que la presión es crítica en la rapidez de depósito y tamaño de grano de las películas, de tal manera que a una presión muy baja la rapidez de crecimiento de películas es muy lenta y solo se pudo obtener una película de UNCD, incluso utilizando una mezcla de gases precursores de H₂ 98%, CH₄ 2%, debido a que el tamaño de grano de la película aumenta con el espesor. A una presión óptima (60 mbar) se observó que el tamaño de grano de las películas se puede modular variando las concentraciones de argón (Ar) e hidrógeno (H₂) manteniendo la concentración de metano (CH₄) en 2% durante el crecimiento, obteniendo un tamaño de grano en el rango de UNCD para las películas crecidas con una concentración de Ar 86-98% (H₂ 12-0%), CH₄ 2% y el tamaño de grano máximo obtenido (190-220 nm para una potencia de 1900 W) fue con una composición de H₂ 98%, CH₄ 2%. También se determinó que el tamaño de grano de las películas de diamante aumenta con la potencia de microondas obteniendo un tamaño de grano máximo de 309-322 nm para una potencia de 2500 W y tiempo de crecimiento de 2 horas; se pudo obtener un tamaño de grano de ~2 μm al aumentar el tiempo de crecimiento a 6 horas ya que el tamaño de grano aumenta conforme el espesor y se requieren tiempos prolongados de crecimiento para obtener tamaños de grano en el orden de micras. En este estudio se determinó que los parámetros que producen una rapidez de depósito máxima en el sistema MPCVD utilizado, es una presión de 60 mbar, potencia de 2500 W, y una composición de gases precursores de Ar/CH₄/H₂ de 0/2/98%, 98/2/0% para el caso de NCD/MCD y UNCD, respectivamente resultando en tasas de crecimiento en el orden de cientos de nanómetros por hora.

Películas de B-UNCD

Las películas de UNCD se doparon exitosamente con átomos de B después del crecimiento mediante difusión térmica. La presencia de átomos de B en los primeros 70 nm desde la superficie medida por SIMS acompañada de un incremento en concentración de portadores de carga (desde 4.37×10^{13} hasta $2.98 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) con una disminución respectiva de resistividad (desde 8.12×10^5 hasta $0.078 \text{ } \Omega\text{cm}$) de siete órdenes de magnitud con respecto a la película sin dopar y un comportamiento de semiconductor de tipo p para todas las películas, confirma el dopaje de boro de las películas de UNCD. Las concentraciones de átomos de B estuvieron dentro del mismo orden de magnitud y la profundidad de difusión fue de 70 nm para todas las películas dopadas. Las películas de diamante no sufrieron ninguna grafitización significativa ni daño estructural durante el proceso de difusión ya que las caracterizaciones de Raman y XRD no muestran señales de grafito ni cambios en la cristalinidad. Este proceso podría en principio, extenderse a películas de diamante policristalino de todos los tamaños de grano, desde películas de UNCD (3-5 nm) hasta MCD ($\approx 1 \mu\text{m}$).

Películas de N-UNCD

La presión de los gases precursores y la potencia de microondas durante el crecimiento son críticas para la incorporación de átomos de N en las películas de N-UNCD, las cuales también están correlacionadas con la Temperatura de crecimiento. Se requirió una presión mínima de 80 mbar y una potencia de 4500 W para obtener una alta conductividad eléctrica en la película de N-UNCD. La temperatura del sustrato durante el crecimiento aumentó con la presión y potencia de las microondas, obteniendo una temperatura máxima de $\sim 880^\circ\text{C}$ para la película crecida a 100 mbar y 4500 W, la cual también fue la que presentó mayor conductividad eléctrica. Se detectó la presencia de nitrógeno en las películas de N-UNCD por medio de XPS, junto con un aumento de conductividad eléctrica de 5 órdenes de magnitud con respecto al UNCD intrínseco indicando que se logró incorporar átomos de N en las películas de N-UNCD. La conductividad eléctrica máxima obtenida para las películas de N-UNCD se encuentra 1 orden de magnitud por debajo de la obtenida para

películas de B-UNCD, en este trabajo, pero con la ventaja de que la incorporación de átomos de N se extiende en toda la profundidad desde la superficie de la película, debido a que los átomos de N se incorporan durante el crecimiento; a diferencia del caso de las películas de B-UNCD, que muestran presencia de átomos de B solamente en los primeros 70 nm desde la superficie, debido a que los átomos de B son introducidos por medio de un proceso de difusión, después del crecimiento de la película de UNCD.

Mediciones de Emisión de Electrones por PETE

Se logró medir emisión de electrones por medio del efecto PETE sobre una película de diamante UNCD dopada con átomos de B, en el rango de temperaturas de 680-800°C. Se obtuvo una densidad de corriente de emisión máxima de $\sim 600 \text{ nA/cm}^2$ para a una temperatura de $\sim 800^\circ\text{C}$, la cual se encuentra dos órdenes de magnitud por encima que las reporta en la literatura para diamante microcristalino dopado con átomos de B, medidas por emisión termiónica en el rango de 1020-1120°C. La diferencia de corrientes de emisión desde películas de B-UNCD, obtenidas en este trabajo, con respecto a las encontradas en la literatura se puede deber al efecto combinado de la contribución fotónica (PETE) y de fronteras de grano (tamaños de grano de $\sim 10\text{nm}$), las cuales facilitan la emisión de electrones. Las mediciones PETE obtenidas no se ajustan a los modelos teóricos disponibles (emisión termiónica, PETE), obteniendo coeficientes de correlación de 0.7 para ambos modelos. Esto se puede deber a efectos de interfases entre el sustrato y la película y a efectos de frontera de grano.

Se esperaría que estas películas de diamante dopadas con átomos de B y N puedan utilizarse en un futuro cercano tanto en la generación de energía eléctrica a partir de la radiación solar concentrada como en la creciente industria de la Electrónica.

6. Referencias

- [1] M. Suzuki, T. Ono, N. Sakuma, T. Sakai, Low-temperature thermionic emission from nitrogen-doped nanocrystalline diamond films on n-type Si grown by MPCVD, *Diamond and Related Materials*. 18 (2009) 1274–1277.
- [2] M. Suzuki, T. Ono, N. Sakuma, T. Sakai, Low-temperature thermionic emission from nitrogen-doped nanocrystalline diamond films on n-type Si grown by MPCVD, *Diamond and Related Materials*. 18 (2009) 1274–1277. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.05.004>.
- [3] J. Cui, J. Ristein, L. Ley, Electron Affinity of the Bare and Hydrogen Covered Single Crystal Diamond (111) Surface, *Physical Review Letters*. 81 (1998) 429–432. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.429>.
- [4] J. Seo, H. Wu, S. Mikael, H. Mi, J.P. Blanchard, G. Venkataramanan, J. Seo, H. Wu, S. Mikael, H. Mi, J.P. Blanchard, G. Venkataramanan, W. Zhou, S. Gong, D. Morgan, Thermal diffusion boron doping of single-crystal natural diamond Thermal diffusion boron doping of single-crystal natural diamond, 205703 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4949327>.
- [5] C.J.H. Wort, R.S. Balmer, Diamond as an electronic material, *Materials Today*. 11 (2008) 22–28. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70349-8](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70349-8).
- [6] A. Kraft, G. GmbH, K. Str, Doped Diamond: A Compact Review on a New , Versatile Electrode Material, 2 (2007) 355–385.
- [7] M.K. Basher, K.M. Shorowordi, Fabrication of Monocrystalline Silicon Solar Cell using Phosphorous Diffusion Technique, *International Journal of Scientific and Research Publications*. 5 (2015) 1–7.
- [8] X. Xiao, J. Birrell, J.E. Gerbi, O. Auciello, J. a. Carlisle, Low temperature growth of ultrananocrystalline diamond, *Journal of Applied Physics*. 96 (2004) 2232. <https://doi.org/10.1063/1.1769609>.
- [9] S. Mitura, K. Mitura, P. Niedzielski, P. Louda, V. Danilenko, C. Republic, Nanocrystalline diamond, its synthesis , properties and applications, 16 (2006) 9–16.
- [10] H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, T. Yamada, M. Kataoka, Y. Kimura, S. Sobue, C.E. Nebel, S. Yamasaki, S. Meir, C. Stephanos, T.H. Geballe, J. Mannhart, M. Suzuki, T. Ono, N. Sakuma, T. Sakai, J.W. Schwede, I. Bargatin, D.C. Riley, B.E. Hardin, S.J. Rosenthal, Y. Sun, F. Schmitt, P. Pianetta, R.T. Howe, Z.-X. Shen, N.A. Melosh, T. Sun, F.A.M. Koeck, A. Rezikyan, M.M.J. Treacy, R.J. Nemanich, W.F. Paxton, T. Wade, M. Howell, N. Tolk, W.P. Kang, J.L. Davidson, M. Grilj, Thermionic emission characterization of boron-doped microcrystalline diamond films at elevated temperatures, *Diamond and Related Materials*. 5 (2013) 165–168. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.05.004>.
- [11] A.R. Krauss, O. Auciello, M.Q. Ding, D.M. Gruen, Y. Huang, V. Zhirnov, E.I. Givargizov, A. Breskin, R. Chechen, E. Shefer, V. Konov, S. Pimenov, A. Karabutov, A. Rakhimov, N. Suetin, Electron field emission for ultrananocrystalline diamond films, *Journal of Applied Physics*. 89 (2009) 2958–2967.
- [12] A. Bentzen, G. Schubert, J.S. Christensen, B.G. Svensson, A. Holt, Influence of Temperature During Phosphorus Emitter Diffusion from a Spray-on Source in

- Multicrystalline Silicon Solar Cell Processing, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 15 (2013) 326–334. <https://doi.org/10.1002/pip>.
- [13] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 1st ed., John Wiley & Sons, New York, NY, 1953.
- [14] J.J. Alcantar-Peña, E. de Obaldia, P. Tirado, Maria.J. Arellano-Jimenez, J.E. Ortega-Aguilar, J.F. Veyan, M.J. Yacaman, Y. Koudriavtsev, O. Auciello, Polycrystalline diamond films with tailored micro/nanostructure/doping for new large area film-based diamond electronics, *Diamond and Related Materials*. 91 (2019) 261–271.
- [15] E. Fuentes-Fernandez, J.J. Alcantar-Peña, G. Lee, A. Boulom, H. Phan, Smith, B., Nguyen, T., Sahoo, S., Ruiz-Zepeda, F., Arellano-Jimenez, M.J., Gurman, Pablo, Martinez-Perez, C.A., M.J. Yacaman, Katiyar, R. S., Auciello, O., Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via Hot Filament Chemical Vapor Deposition for scaling to large area applications, *Thin Solid Films*. 603 (2016) 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.11.088>.
- [16] O. Auciello, A.V. Sumant, Status review of the science and technology of ultrananocrystalline diamond (UNCD™) films and application to multifunctional devices, *Diamond and Related Materials*. 19 (2010) 699–718. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.03.015>.
- [17] S. Ferro, Synthesis of diamond, *Journal of Materials Chemistry*. 12 (2002) 2843–2855. <https://doi.org/10.1039/b204143j>.
- [18] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka, Diamond Synthesis From Gas Phase in Microwave Plasma, *Journal of Crystal Growth*. 62 (1983) 642–644.
- [19] J.C. Angus, H.A. Will, W.S. Stanko, Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition, *Journal of Applied Physics*. 39 (1968) 2915–2922.
- [20] Auciello, Orlando, Gurman, Pablo, Guglielmotti, Maria B., Olmedo, Daniel G., Berra, Alejandro, Saravia, Mario J., Biocompatible ultrananocrystalline diamond coatings for implantable medical devices, *MRS Bulletin*. 39 (2014) 621–629. <https://doi.org/10.1557/mrs.2014.134>.
- [21] O. Auciello, Novel Biocompatible Ultrananocrystalline Diamond Coating Technology for a New Generation of Medical Implants, Devices, and Scaffolds for Developmental Biology, *Biomaterials and Medical Applications*. 1 (2017) 1–11.
- [22] A.V. Sumant, A.R. Kraus, D.M. Gruen, O. Auciello, A. Erdemir, M. Williams, Ultrananocrystalline Diamond Film as a Wear-Resistant and Protective Coating for Mechanical Seal Applications, *Tribology Transactions*. 48 (2005) 24–31. <https://doi.org/10.1080/05698190590893134>.
- [23] F.A.M. Koeck, R.J. Nemanich, Low temperature onset for thermionic emitters based on nitrogen incorporated UNCD films, *Diamond and Related Materials*. 18 (2009) 232–234.
- [24] J.J. Alcantar-Peña, G. Lee, P. Gurman, M. Quevedo-Lopez, S. Satyaprakash, R.S. Katiyar, D. Berman, O. Auciello, Science and technology of diamond films grown on HfO₂ interface layer for transformational technologies, *Diamond and Related Materials*. 69 (2016) 221–218. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.09.010>.
- [25] A.-P. Jesús J., de O. Elida, J. Montes-Gutierrez, K. Kang, Maria.J. Arellano-Jimenez, J.E. Ortega-Aguilar, G.P. Suchy, D. Berman-Mendoza, R. Garcia, M.J. Yacaman, O. Auciello, Fundamentals towards large area synthesis of multifunctional

- Ultrananocrystalline diamond films via large area hot filament chemical vapor deposition bias enhanced nucleation/bias enhanced growth for fabrication of broad range of multifunctional devices, *Diamond and Related Materials*. 78 (2017) 1–11.
- [26] D.A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices Basic Principles*, 4th ed., McGraw Hill, New York, NY, 2012.
- [27] S. Bhattacharyya, O. Auciello, J. Birrell, J.A. Carlisle, L.A. Curtiss, A.N. Goyette, D.M. Gruen, A.R. Krauss, J. Schlueter, A. Sumant, P. Zapol, Synthesis and characterization of highly conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films, *Applied Physics Letter*. 79 (2001) 1441–1443.
- [28] J.M. Garguilo, F.A.M. Koeck, R.J. Nemanich, X.C. Xiao, J.A. Carlisle, O. Auciello, Thermionic field emission from nanocrystalline diamond-coated silicon tip arrays, *Physical Review B*. 72 (2005) 1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.165404>.
- [29] S.W. Jones, *Diffusion in Silicon*, Georgetown, MA, 2000.
- [30] M. Grilj, *Thermionic emission*, Ljubljana, 2008.
- [31] W. Francis, P. Iv, *Characterization of the Thermal Electron Emission Properties of Boron-Doped Polycrystalline Diamond Films for Use in Energy*, Vanderbilt University, 2011.
- [32] G. Segev, Y. Rosenwaks, A. Kribus, Limit of efficiency for photon-enhanced thermionic emission vs. photovoltaic and thermal conversion, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 140 (2015) 464–476.
- [33] J.W. Schwede, I. Bargatin, D.C. Riley, B.E. Hardin, S.J. Rosenthal, Y. Sun, F. Schmitt, P. Pianetta, R.T. Howe, Z.-X. Shen, N.A. Melosh, Photon-enhanced thermionic emission for solar concentrator systems, *Nature Materials*. 9 (2010) 762–7. <https://doi.org/10.1038/nmat2814>.
- [34] P. Würfel, *Physics of Solar Cells from Principles to New Concepts*, 1st ed., WILEY-VCH, Germany, 2005.
- [35] J.C. Vickerman, I.S. Gilmore, *Surface Analysis - The Principle Techniques*, 2nd ed., John Wiley & Sons, United Kingdom, 2009.
- [36] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, 1st ed., WILEY-VCH, Germany, 2011.
- [37] J. Filik, Raman spectroscopy: a simple non-destructive way to characterize diamond and diamond-like materials, *Spectroscopy Europe*. 17 (2005) 10–17.
- [38] J. Birrell, J.E. Gerbi, O. Auciello, J.M. Gibson, J. Jhonson, J.A. Carlisle, Interpretation of the Raman spectra of ultrananocrystalline diamond, *Diamond and Related Materials*. 14 (2005) 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.07.012>.
- [39] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 1st ed., Addison-Wesley Publishing Company, Inc., United States of America, 1956.
- [40] D.C. Joy, Scanning Electron Microscopy: Theory, History and Development of the Field Emission Scanning Electron Microscope, in: *Biological Field Emission Scanning Electron Microscopy*, 1st ed., John Wiley & Sons, 2019: pp. 1–6.
- [41] M.K. Basher, K.M. Shorowordi, Fabrication of Monocrystalline Silicon Solar Cell using Phosphorous Diffusion Technique, *International Journal of Scientific and Research Publications*. 5 (2015) 1–7.
- [42] A. Bentzen, G. Schubert, J.S. Christensen, B.G. Svensson, A. Holt, Influence of Temperature During Phosphorus Emitter Diffusion from a Spray-on Source in

- Multicrystalline Silicon Solar Cell Processing, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 15 (2007) 281–289.
- [43] D.A. Ochoa-Romero, Estudio de Celdas Fototermiónicas Basadas en Películas de Diamante Nanocrystalino sobre Silicio, Master in Nanotechnology Thesis, Universidad de Sonora, 2019.
- [44] R.B. Downs, R. Swaminathan, K. Bartelmehs, Interactive software for calculating and displaying X-ray or neutron powder diffractometer patterns of crystalline materials, *American Mineralogist*. (1993) 1104–1107.
- [45] E.M.A. Fuentes-Fernandez, J.J. Alcantar-Peña, G. Lee, A. Boulom, H. Phan, B. Smith, T. Nguyen, S. Sahoo, F. Ruiz-Zepeda, M.J. Arellano-Jimenez, P. Gurman, C.A. Martinez-Perez, M.J. Yacaman, R.S. Katiyar, O. Auciello, Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via Hot Filament Chemical Vapor Deposition for scaling to large area applications, *Thin Solid Films*. 603 (2016) 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.11.088>.
- [46] J.J. Alcantar-Peña, G. Lee, E.M.A. Fuentes-Fernandez, P. Gurman, M. Quevedo-Lopez, S. Sahoo, R.S. Katiyar, D. Berman, O. Auciello, Science and technology of diamond films grown on HfO₂ interface layer for transformational technologies, *Diamond and Related Materials*. 69 (2016) 221–228. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.09.010>.
- [47] J.J. Alcantar-Peña, J. Montes, M.J. Arellano-Jimenez, J.E.O. Aguilar, D. Berman-Mendoza, R. García, M. Yacaman, O. Auciello, Diamond & Related Materials Low temperature hot filament chemical vapor deposition of Ultrananocrystalline Diamond films with tunable sheet resistance for electronic power devices, *Diamond & Related Materials*. 69 (2016) 207–213. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.09.007>.
- [48] J. Cui, J. Ristein, L. Ley, Electron Affinity of the Bare and Hydrogen Covered Single Crystal Diamond (111) Surface, *Physical Review Letters*. 81 (1998) 429–432. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.429>.
- [49] K.E. Bean, Anisotropic Etching of Silicon, *IEEE*. 25 (1978) 1185–1193.
- [50] J.F. Veyan, E. de Obaldia, J.J. Alcantar-Peña, J. Montes-Gutierrez, Maria.J. Arellano-Jimenez, M.J. Yacaman, Argon atoms insertion in diamond: New insights in identification of carbon C 1s peak in X-ray photoelectron spectroscopy analysis, *Carbon*. 134 (2018) 29–36.
- [51] C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R.Jr. Rumble, NIST Standard Reference Database 20, 2003. <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [52] O. Auciello, A. V Sumant, *Diamond & Related Materials* Status review of the science and technology of ultrananocrystalline diamond (UNCD™) films and application to multifunctional devices, *Diamond & Related Materials*. 19 (2010) 699–718. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.03.015>.
- [53] J. Filik, Raman spectroscopy: a the lightest touch, *Spectroscopy Europe*. 17 (2005) 10–16.
- [54] J. Johnson, J.A. Carlisle, Interpretation of the Raman spectra of ultrananocrystalline diamond Interpretation of the Raman spectra of ultrananocrystalline diamond, (2005). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.07.012>.
- [55] R.S. and K. Bob Downs, Bartelmehs, XPOW Copyright, American Mineralogist. (1993) 1104–1107.

- [56] T. Sung, G. Popovici, M.A. Prelas, R.G. Wilson, Boron Diffusion Coefficient in Diamond, MRS Proceedings. 416 (1996) 467–470.
- [57] Y.C. Chen, N.H. Tai, I.N. Lin, Substrate temperature effects on the electron field emission properties of nitrogen doped ultra-nanocrystalline diamond, Diamond and Related Materials. 17 (2008) 457–461.
- [58] R.S. Tsang, C.A. Rego, P.W. May, M.N.R. Ashford, K.N. Rosser, Examination of the effects of nitrogen on the CVD diamond growth mechanism using in situ molecular beam mass spectrometry, Diamond and Related Materials. 6 (1997) 247–254.