

REACTOR DE FILAMENTO CALIENTE EN LA PRODUCCIÓN DE PELÍCULAS DE CARBÓN CON LA TÉCNICA CVD

RESUMEN

Se diseñó y construyó un reactor de filamento caliente (HF) para producir películas de carbón por la técnica de depósito químico en fase vapor (CVD). Esta técnica se puede implementar con diferentes tipos de sustratos. La caracterización de las películas de carbón se realizó utilizando difracción de Rayos X y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). El objetivo del crecimiento de las películas es mostrar que este reactor es viable para este tipo de estructuras de carbón donde se pueden obtener las diferentes fases alotrópicas. Las muestras de películas de carbón mostraron que bajo las condiciones de experimentación en el reactor, una de los grandes inconvenientes es el control de manera muy precisa del vacío residual y la relación entre los gases CH_4/H_2 . También se requiere de un filamento de punto de fusión alto con un posible apantallamiento eléctrico para que impurezas que salen de este no se depositen en el sustrato.

PALABRAS CLAVES: CVD, Filamento Caliente, Carbón, rayos X, DLC

ABSTRACT

It was designed and manufactured a reactor of hot filament (HF) to produce carbon films by chemical vapour deposition (CVD). Structural and morphological qualities of the films were analyzed by XRD (X-ray diffraction) and AFM (atomic Force Microscopy). Carbon films were grown on Si substrates by HF technique with substrate and filament temperature of 800 °C and 1900 °C respectively, with CH_4/H_2 ratio of 1 %.

KEYWORDS: carbon, x-ray, structural characterization, HF, DLC

1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se discute el diseño y construcción de un reactor de filamento caliente (*Hot Filament, HF*) para producir películas de carbón, por la técnica de depósito químico en fase vapor (*CVD*), que se puede implementar para ser usado con diferentes tipos de sustratos y constituye una primera etapa que es susceptible de mejoras cuyo objetivo final es el depósito de las formas alotrópicas de carbón. El reactor se ha diseñado de tal manera que posee un sistema de refrigeración interno y externo de protección. Este reactor es un prototipo susceptible de mejorarse debido a la experiencia adquirida en esta primera fase. Los reactores para el crecimiento de películas de carbón más utilizados son entre otros: Reactor de microondas, Reactor de Plasma en chorro o inyección, Reactor de Filamento Caliente. El avance de nuevas tecnologías ha requerido de materiales con propiedades mecánicas especiales, tales como la dureza y las películas de carbón por sus óptimas características físico químicas son potencialmente adecuadas para estas expectativas. La producción de Diamantes sintéticos se desarrolló a partir de la década de los años cincuenta, utilizando técnicas de alta presión y alta temperatura. Los estudios realizados en Estados Unidos y Rusia abrieron las puertas de los desarrollos en una variedad de técnicas de crecimiento y caracterización y las grandes ventajas que ofrece la tecnología actual del control, la automatización y el vacío

han permitido el crecimiento de películas de alta calidad con potenciales aplicaciones industriales.

Entre los diversos métodos de producción de películas de carbón se destaca el *CVD*. Esta tecnología ha contribuido en forma sobresaliente al desarrollo de nuevos materiales, en especial en la producción de recubrimientos duros y superduros ($W / CW / D$). La técnica de *CVD* en la producción de películas de carbón es posible gracias a la reacción química controlada que se genera cuando se aplica energía a una mezcla de hidrógeno y metano bajo condiciones adecuadas de presión y temperatura. Dicha reacción permite obtener películas de carbón en sus diferentes formas alotrópicas sobre un sustrato previamente preparado y con condiciones adecuadas de operación del reactor. En la década de los setentas, JC Angus durante la pirolisis de hidrocarburos además de la producción de hidrógeno logro obtener películas de diamante [1]. En la disociación de H_2 usando descargas eléctricas o HF, durante una reacción de *CVD* se observaron velocidades típicas de (0.1–1 micras/h) [2, 3]. Dicho proceso fue confirmado también por investigadores soviéticos quienes usando HF disociaban H_2 y producían diamante, esto fue posible con la utilización de un material refractario como el tungsteno donde se obtuvieron temperaturas de calentamiento entre 1800 a 2300 °C. La extensa discusión sobre las investigaciones de depósito químico en fase de vapor (*CVD*) por la técnica de filamento caliente aun continua

JOSE ISRAEL CARDENAS JIMENEZ

Ingeniero Químico
M.Sc Física
Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales
Profesor
Universidad Autónoma de
Manizales
jisrael231@laciudad.com

CARLOS VARGAS HERNANDEZ

Físico
M.Sc. Ph.D. Ciencias Físicas
Profesor Asociado
Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales
cvargash@unal.edu.co

y la calidad del diamante producido son algunas de las razones de su popularidad.

2. CONTENIDO

El reactor que a continuación se describe, se realizó con el objetivo de servir como una fase preliminar tendiente a optimizar las variables de operación en futuros equipos para la producción de películas de carbón sobre diferentes sustratos. Las variables de operación dependen fuertemente de las geometrías del reactor. Teniendo en cuenta algunos reportes técnicos de la literatura, se diseñó y se construyó un reactor para el crecimiento de películas de carbón.

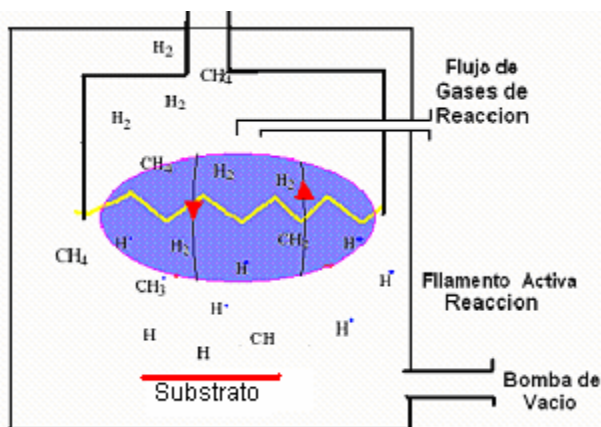


Figura 1 Esquema de operación de un reactor de filamento caliente

En la figura 1 se ilustra el principio de operación de un reactor de HF, en este esquema se muestran los siguientes elementos: el filamento incandescente que proporciona la energía necesaria de activación en la región de plasma donde se disocian y reaccionan las especies, el portasustrato con control de temperatura, los conductos de incidencia de los gases de reacción y la respectiva evacuación controlada.

Los reactantes, Metano e Hidrógeno entran a una región energética o de alta temperatura en el cual, el gas es activado por un plasma que adquiere la energía del filamento caliente. Un grupo de reacciones químicas se inician, las cuales se dan en tiempos que están alrededor de 10^{-9} segundos, con un tiempo de residencia del gas en el reactor entre 10^{-4} a 10 segundos. Las especies participantes en estas reacciones son transportadas por un flujo forzado, por difusión y convección a lo largo del reactor, eventualmente alcanzan al sustrato o son evacuadas del reactor. Cerca al sustrato las especies pueden difundir a través de una región de flujo estancado llamado frontera de la capa. En la superficie del sustrato varios procesos pueden ocurrir, tales como adsorción - desorción, difusión de las especies a nivel de la superficie y el volumen, así como reacciones químicas las cuales pueden ser ventajosas o desfavorables para el

crecimiento de las formas alotrópicas del carbón (grafito, diamante, DLC). La importancia relativa de los procesos superficiales es una función de la temperatura de la superficie, de la estructura de la superficie expuesta y su composición. En particular el diamante por CVD difiere de muchos otros procesos del crecimiento del cristal ya que los átomos del carbón pueden formar diferentes tipos de enlaces químicos sp^2 o hibridación sp^3 de electrones de valencia. Estas características resultan en la naturaleza diversa de los materiales basados en carbón. El diamante es un cristal formado por carbón comprendido solamente por enlaces sp^3 y es termodinámicamente metaestable relativo al sp^2 , unido al cristal en la fase grafito a temperaturas y presiones usadas en el proceso CVD. Es probable que las especies gaseosas y superficiales en torno al crecimiento sean moleculares y no atómicas debido a la afinidad del carbón a formar fuertes enlaces y al predominio del hidrógeno molecular y atómico. Las películas de carbón obtenido por CVD se depositan a temperaturas de sustrato bajas comparadas con el CVD de otros materiales de alta calidad cristalina.

3. DETALLES EXPERIMENTALES

El reactor HF construido lo constituye un cilindro con dimensiones de 35 cm de longitud y 10.2 cm de diámetro en acero inoxidable [4, 5]. En la figura 2 se ilustra el esquema detallado del diseño del reactor HF donde se distinguen elementos y líneas que comunican con dispositivos de control, como los reguladores de voltaje y de flujo de gases. Para disminuir la temperatura superficial de la carcasa, controlar el vacío residual y aumentar la vida de los sellos fue necesario la construcción de un serpentín de cobre de 0.003m (1/8 de pulgada) de diámetro, con una longitud de 25 m que estaría rodeando el cilindro, aislando las bridas del punto caliente. Algunas zonas no pudieron ser cubiertas con el serpentín, por tanto se recurrió a un sistema complementario con soplador externo. Para la salida de los gases del reactor que comunican con la bomba de vacío, se construyó un serpentín de cobre de 13 mm de diámetro con una longitud de 9 m, el cual es sometido a enfriamiento en un baño con etanol y un sistema de refrigeración externo de referencia (modelo Lauda IC-6 By Brinkmann Instruments) para impedir que los gases calientes que salen del reactor lleguen a la bomba de vacío (referencia Alcatel 2005 SD Pascal) y dañen los empaques, así como también para impedir que el aceite de la bomba se evapore con la consiguiente pérdida de la eficiencia de la misma y sus vapores entren al reactor contaminándolo. La temperatura registrada en el baño de alcohol fue de $(-30.4\text{ }^{\circ}\text{C})$.

Para la refrigeración interna (figura 4), el primer sistema consta de un par de electrodos construidos con tubería de acero de 1/8 de pulgada (0.003 m) el cual sostiene el filamento de tungsteno en espiral de 0.15 mm de diámetro. También podemos observar el ducto de

inyección de gas como los electrodos que sostienen el filamento incandescente.

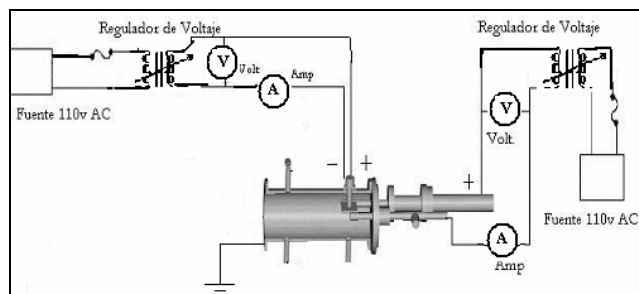


Figura 2. Diagrama en bloque del reactor HF y los accesorios correspondientes.

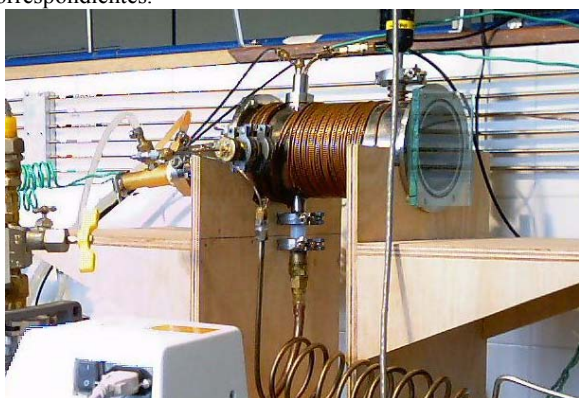


Figura 3. Fotografía del reactor de HF construido

El segundo sistema de refrigeración (figura 5) se trata de un par de intercambiadores de calor de cobre de tubos concéntricos refrigerado con agua, etiquetados con (1) y (3), los cuales también permiten el paso de la corriente eléctrica; la cual permitirá el funcionamiento del horno. Una cerámica de 8.57cm de diámetro y 1.5 cm de espesor con un sistema de canales que le brinda acogida a una resistencia de ferro níquel de 1000 Watos de potencia máxima; con un 30% de su potencia adquiere la temperatura de 800 a 950 °C requerida por el sustrato.

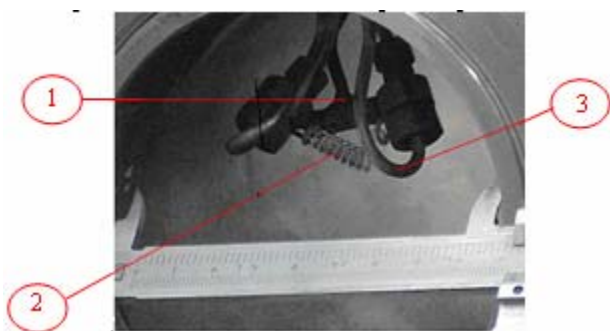


Figura 4. Electrodo de soporte del filamento en forma de espiral, aquí se muestran los tubos de refrigeración por agua.

La medición de la presión se realiza con un Pirani Gauge Serie 315 mks, que capta la señal y la envía a través de un puerto serial por medio de una interfaz RS-232. Por otro puerto serial es captada una señal de temperatura proveniente del pirómetro, y ambas señales son

almacenadas en un archivo de texto y graficadas en pantalla.

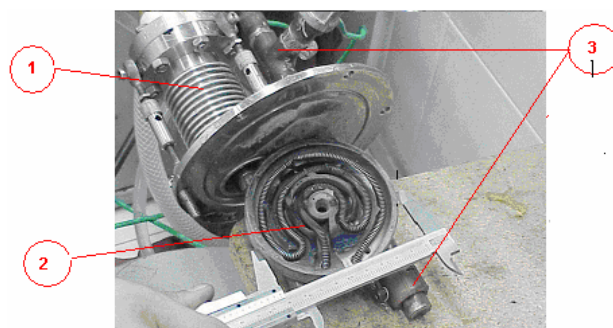


Figura 5. Sistema de calentamiento del Substrato

La parte eléctrica la conforma los siguientes elementos:

- Dos transformadores variables (Volpack) de 0 - 110 voltios, los cuales permiten regular la alimentación para el filamento y el sustrato.
- Dos voltímetros CA digitales, y dos amperímetros CA digitales, los cuales permiten tener una lectura más precisa en cuanto al registro de datos, correspondiente al filamento y al sustrato.
- Dos protecciones para los transformadores Variables correspondientes a 25 amperios cada una. Es de anotar que su uso era necesario ya que en los procesos experimentales se presentan situaciones que no están previstas.
- Dos filamentos uno de tungsteno y otro de ferróniquel, de 1000 Watos de potencia máxima. En la figura 3 se observa el esquema del sistema eléctrico.

Tratamiento de los sustratos

Los sustratos de silicio se sometieron a una limpieza en una solución de acetona con ultrasonido en una cuba ULTRANET 2002 (marca BUEHLER) por un tiempo de 15 minutos [6, 7, 8]. Una vez dentro del reactor y después de realizar vacío se procede al calentamiento del sustrato, se inyecta la mezcla de gases en relación desde 0.8 a 2.2% de Metano en Hidrógeno [9]. La composición de la superficie del filamento y la reactividad varían también con la temperatura y la concentración del carbono en la fase de gas [10]. Una vez alcanzada la temperatura del sustrato en rangos alrededor de 800 °C, se procede a encender el filamento hasta alcanzar temperaturas alrededor de 1900 °C. [11, 12]

Las variables de operación del sistema que se manejaron y los rangos óptimos obtenidos fueron:

- Mezcla de gases de reacción entre 0.8% a 3.5% para el Metano en Hidrógeno.
- Presión del reactor alrededor de 1.4 a 62 mbares durante el proceso de reacción.
- Temperatura del Substrato alrededor de 800 °C

- Temperatura del Filamento de tungsteno alrededor de 1900 °C.
- Distancia entre filamento y la muestra, de 2 a 4 mm

4. ANÁLISIS Y RESULTADOS

Para comprobar que el equipo diseñado y construido es viable como técnica de depósito de películas de carbón, se caracterizaron las películas depositadas sobre sustratos de silicio. Las técnicas utilizadas para la caracterización fueron difracción de Rayos X (XRD) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). La XRD fue llevada a cabo usando un Difractómetro D8 Bruker AXS, con geometría de haces paralelos. Para permitir difracción de planos atómicos perpendiculares a la superficie de la muestra, se ha utilizado la técnica de incidencia rasante. Los datos fueron obtenidos bajo condiciones de ángulo de incidencia rasante de 1° y un rango de 2θ de 30° a 80° .

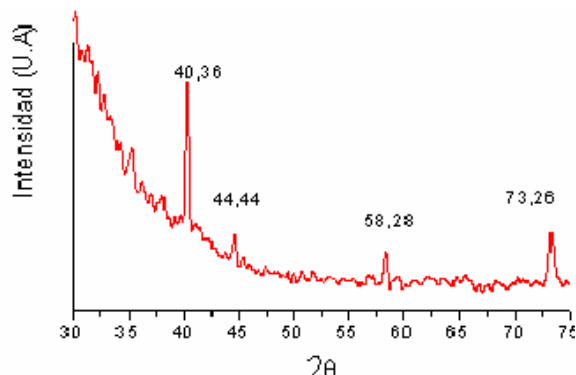


Figura 6. XRD de una película de carbón sobre un sustrato de silicio.

La figura 6 muestra el difractograma de rayos x, donde se resalta la presencia de carburos de tungsteno que se depositan sobre el sustrato debido a la erosión que sufre el filamento a alta temperatura (alrededor 2000 °C) que se encuentra entre la mezcla de gases y el sustrato. También podemos observar la fase de carbón presente alrededor de 44.4, que en la literatura es asignada a diamante. En la tabla 1 se muestran los picos y la asignación respectiva encontrada en la literatura.

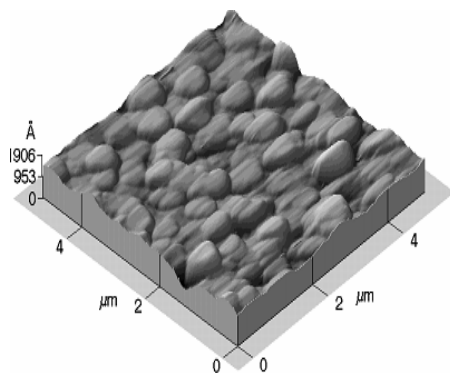


Figura 7. AFM de la película de carbón sobre sustrato de silicio

El crecimiento de las películas de carbón por fase vapor comienza con la nucleación, que es la formación inicial del cristal seguido por el crecimiento homoepitaxial. Las películas que se depositaron con el reactor HF presentan un crecimiento tipo granular con tamaño de grano promedio de $1.18 \mu\text{m}$ (figura 7).

Ubicación de los picos	35.1	40.36	44.5	58.2	73.22
Asignación	W ₂ C	W, W ₂ C	D	W	W, WC

Tabla 1. Posición de los picos característicos de WC

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En la disposición de los sustratos dentro del reactor, se encontró en crecimientos previos que a una distancia más cercana al filamento la nucleación se incrementa obteniéndose una distancia óptima entre 2 a 4 mm. Pero se precisa un replanteamiento y ajuste en el sistema de movimiento de la muestra y medición de la distancia. Para optimizar el sistema y la mezcla homogénea de gases se sugiere la construcción de una cámara de precalentamiento de los gases de reacción, la cual estaría a la entrada del reactor. El empleo de materiales como el cobre con refrigeración interna, en el sistema de sujeción del filamento, generó reacciones colaterales indeseadas; para lo cual el cambio a acero inoxidable en ductos para la refrigeración interna, permitió avanzar en el ajuste del proceso. La implementación de filamentos en paralelo, permitieron prolongar la vida de la reacción. Los resultados muestran que el equipo con ajustes menores y un estudio adecuado de condiciones de crecimiento como, temperatura del sustrato, temperatura de filamento, y la relación de flujo de los gases permitirán pensar en la obtención de películas de carbón en sus diferentes fases alotrópicas con calidades cristalinas aceptables.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. ANGUS, J.C., *Electrochem. Soc. Proc.*, vol .PV 89 (1989)
- [2]. SPITSYN, B.V., BOUILOV, et al, *J.Crystal Growth* 52 (1981)
- [3]. ANTHONY, T.A., et al, *Mater. Res. Soc*, Vol 162, (1990)
- [4]. GARCÍA, L. F., *Procesamiento de Materiales por Plasma*, Agosto (1999)
- [5]. BUBENZER, A., et al, *J. Appl. Phys.* 54 (1983)
- [6]. MURARKA, S. P. and PECKERAR, M. C., *Electronic Materials Science and Technology*, Academic Press Inc., San Diego, CA (1989)
- [7]. SINGH, B., et al, Report CN-5300, David Sarnoff Research Center, Sri, International, Princeton, NJ (1988)
- [8]. MEGA, S., et al, *Mat. Res. Soc*, Pittsburg, P A., (1991)
- [9]. ZHU, W., STONER, B.R, et al, *Proc IEEE*, (1979)
- [10]. SOMMER, M. and SMITH, F. W., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 162 (1989)
- [11]. MATSUMOTO, S., SATO, Y, et al. *J.Mater.Sci.*, (1982)
- [12]. MATSUMOTO, KAMO, Y., *Jpn. J.Appl Phys.* (1982)