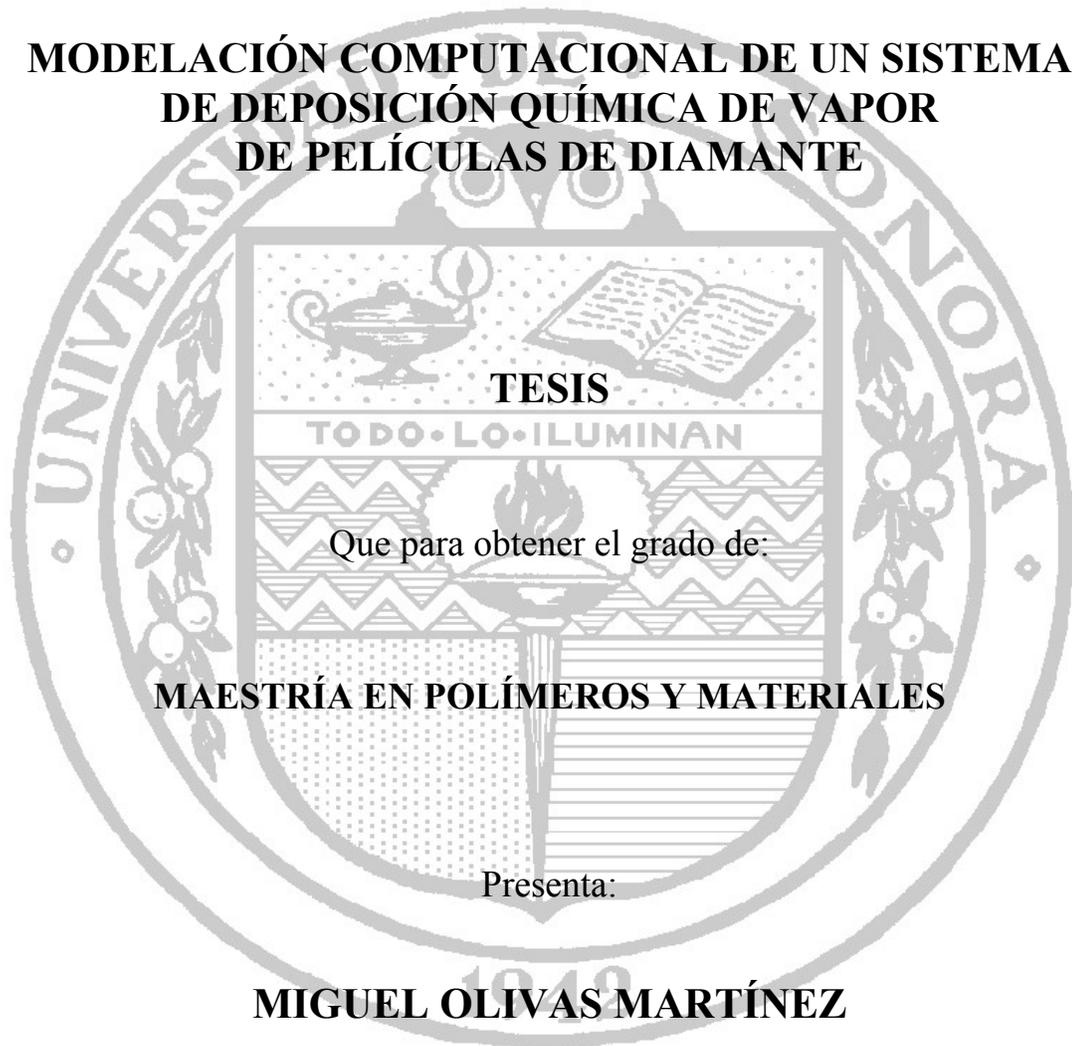


UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

**MODELACIÓN COMPUTACIONAL DE UN SISTEMA
DE DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPOR
DE PELÍCULAS DE DIAMANTE**



TESIS

TODO • LO • ILUMINAN

Que para obtener el grado de:

MAESTRÍA EN POLÍMEROS Y MATERIALES

Presenta:

MIGUEL OLIVAS MARTÍNEZ

Hermosillo, Sonora

Octubre de 2006

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



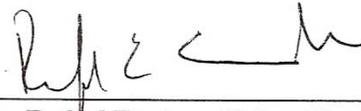
Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

CARTA DE APROBACIÓN

LOS MIEMBROS DEL JURADO DESIGNADO PARA LA REVISIÓN DE LA TESIS DE MAESTRÍA DE **MIGUEL OLIVAS MARTÍNEZ**, LA HAN ENCONTRADO SATISFACTORIA Y RECOMIENDAN QUE SEA ACEPTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS, EN EL PROGRAMA DE MAESTRÍA EN POLÍMEROS Y MATERIALES.



Dr. Manuel Pérez Tello
PRESIDENTE



Dr. Rafael Enrique Cabanillas López
SECRETARIO



Dr. Thomas Maria Piters Droog
VOCAL



Dr. Alfonso Humberto Castillejos Escobar
VOCAL EXTERNO



Dra. Catalina Cruz Vázquez
VOCAL SUPLENTE

DEDICATORIAS

A **mi madre**, María Sofía Martínez Falcón, y a **mi padrino**, Juan Manuel Guajardo Ramos.

A la **memoria de mi padre**, Miguel Eduardo Olivas Salazar.

A **mi prometida**, Silvia Eugenia Pérez Fontes.

AGRADECIMIENTOS

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

A la **División de Ingeniería** y al **Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales** por el apoyo económico proporcionado para realizar la estancia de investigación en el Centro de Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM en Ensenada, B.C., y para la asistencia a un congreso internacional en el extranjero.

Al **Centro de Ciencias de la Materia Condensada (CCMC-UNAM)** por las facilidades otorgadas para la realización de la parte experimental de este estudio.

Al **Dr. Manuel Pérez Tello** por su dirección, amistad, motivación y entusiasmo.

Al comité de tesis, **Dr. Alfonso Humberto Castillejos Escobar**, **Dr. Rafael Enrique Cabanillas López**, **Dr. Thomas Maria Pipers Droog** y **Dra. Catalina Cruz Vázquez**, por su valiosa asesoría brindada para la redacción final de este escrito.

Al **Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza**, por su valiosa colaboración durante la fase experimental en el **CCMC-UNAM** y por su amistad y entusiasmo.

Al **Dr. Oscar Edel Contreras López** y al **Dr. Gerardo Soto Herrera**, por su valiosa asesoría durante la fase experimental en el **CCMC-UNAM**.

Al **Ing. Israel Gradilla Martínez** y al **Dr. Wencel José De la Cruz Hernández**, por su ayuda en los análisis de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de electrones Auger realizados en el **CCMC-UNAM**.

Al **M.C. Víctor Julián García Gradilla**, al **Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández**, al **Dr. José Valenzuela Benavides**, al **M.C. Eric Flores Aquino**, al **Dr. Andrey Simakov**, y a **Alejandro Tiznado Vazquez** por el soporte técnico brindado durante la experimentación en el **CCMC-UNAM**.

Al **L.I. Juan Antonio Peralta**, a la **L.I. Margot Sainz Romeroy** al **Fis. Jorge Palomares Sánchez** por las facilidades proporcionadas en el **CCMC-UNAM** para realizar cómputo científico.

Al **M.C. Virgilio Rubio Nieblas** y al **Dr. Jesús Fernando Hinojosa Palafox** del **Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia**; y al **Ing. Alexander Schmidt** y a **Gerardo Ramírez** de la **División de Ingeniería**, por las facilidades de cómputo proporcionadas para la realización de este estudio.

CONTENIDO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABLAS	viii
NOMENCLATURA	ix
RESUMEN	xiv
OBJETIVOS	xvi
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	4
3. METODOLOGÍA.....	9
3.1. Formulación del Modelo Computacional	11
3.2. Metodología Experimental	25
3.2.1. Descripción del Reactor HFCVD del CCMC.....	25
3.2.2. Procedimiento de Crecimiento de Películas de Diamante	28
3.2.3. Determinación de la Rapidez de Crecimiento de Película.....	30
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	32
4.1. Estudio de Independencia de Malla Computacional	32
4.2. Validación del Modelo Computacional	37
4.2.1. Comparación con Datos Experimentales Reportados en la Literatura	37
4.2.2. Determinación de la Rapidez de Crecimiento de Película.....	43
4.2.3. Comparación con Datos Experimentales de Rapidez de Crecimiento.....	51

4.2.4. Resumen.....	53
4.3. Análisis del Reactor HFCVD de Wahl.....	55
4.4. Estudio Paramétrico del Reactor HFCVD de Wahl	62
4.4.1. Temperatura del Gas	62
4.4.2. Concentración de Radicales CH ₃	67
4.4.3. Concentración del Radical H	73
4.4.4. Rapidez de Crecimiento de la Película de Diamante	77
4.5. Observaciones Generales sobre la Simulación del Proceso HFCVD.....	79
5. CONCLUSIONES.....	83
6. RECOMENDACIONES.....	85
7. REFERENCIAS.....	86
8. PUBLICACIONES RELACIONADAS CON EL TRABAJO DE TESIS	89

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Estrategia general de esta investigación.....	10
Figura 2. Representación bidimensional de un reactor HFCVD	12
Figura 3. Estrategia general de solución de las ecuaciones de conservación (1) a (5) y análisis de resultados	24
Figura 4. Esquema de la cámara de reacción HFCVD del CCMC.....	26
Figura 5. Perfiles de temperatura del gas calculados a lo largo de la distancia central filamento-sustrato	34
Figura 6. Perfiles de concentración del radical H calculados a lo largo de la distancia central filamento-sustrato	35
Figura 7. Malla computacional de 42x93 nodos del reactor HFCVD de Wahl.....	36
Figura 8. Perfiles de temperatura del gas calculados y experimentales a lo largo de la distancia central filamento-sustrato	41
Figura 9. Perfiles de concentración de radicales CH ₃ calculados y experimentales a lo largo de la distancia central filamento-sustrato	42
Figura 10. Micrografías de SEM de películas de diamante crecidas durante 360 minutos de tiempo de operación. Magnificaciones: (a) 500 X y (b) 3500 X	44
Figura 11. Espectros de AES para (a) película de diamante crecida durante 360 minutos de tiempo de operación y (b) película de carbón amorfo	46
Figura 12. Micrografías de SEM de la sección transversal de la película de diamante crecida durante 160 minutos de tiempo de operación	47
Figura 13. Micrografía de SEM de la sección transversal de la película de diamante crecida durante 260 minutos de tiempo de operación	48

Figura 14. Micrografía de SEM de la sección transversal de la película de diamante crecida durante 360 minutos de tiempo de operación.	49
Figura 15. Gráfica del espesor de la película de diamante contra tiempo de operación.....	50
Figura 16. Malla computacional utilizada para representar el reactor HFCVD del CCMC de la Figura 4.....	52
Figura 17. Rapidez de crecimiento de película calculada a lo largo de la superficie del sustrato para el reactor HFCVD del CCMC	54
Figura 18. Contornos de temperatura del gas calculados dentro del reactor de Wahl.....	56
Figura 19. Predicción de los perfiles de concentración de las especies gaseosas a lo largo de la distancia central filamento-sustrato en el reactor de Wahl.....	57
Figura 20. Contornos de concentración de radicales CH ₃ calculados dentro del reactor de Wahl.	59
Figura 21. Contornos de concentración del radical H calculados dentro del reactor de Wahl.....	61
Figura 22. Contornos de temperatura del gas para configuraciones de (a) un filamento y (b) tres filamentos.....	63
Figura 23. Contornos de temperatura del gas para configuraciones de (a) un filamento y (b) cinco filamentos.	64
Figura 24. Comparación de los perfiles de temperatura del gas calculados a lo largo de la distancia central filamento-sustrato	66
Figura 25. Contornos de concentración de radicales CH ₃ para configuraciones de (a) un filamento y (b) tres filamentos.....	68
Figura 26. Contornos de concentración de radicales CH ₃ para las configuraciones de (a) uno filamento y (b) cinco filamentos.	69
Figura 27. Comparación de los perfiles de concentración de radicales CH ₃ calculados a lo largo de la distancia central filamento-sustrato	72
Figura 28. Contornos de concentración del radical H para configuraciones de (a) un filamento y (b) tres filamentos.....	74

Figura 29. Contornos de concentración del radical H para configuraciones de (a) un filamento y (b) cinco filamentos.....	75
Figura 30. Comparación de los perfiles de concentración del radical H calculados a lo largo de la distancia central filamento-sustrato. Valores en 10^{15} radicales/cm ³	76
Figura 31. Comparación de los perfiles de rapidez de crecimiento de película a lo largo de la superficie del sustrato.....	78

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla I. Modelos más representativos del proceso HFCVD reportados en la literatura	5
Tabla II. Ecuaciones de la fase gaseosa.....	13
Tabla III. Ecuaciones para las propiedades de transporte de la fase gaseosa	14
Tabla IV. Mecanismo de reacción de la fase gaseosa.....	17
Tabla V. Condiciones de frontera para la ecuación de continuidad de la i -ésima especie ...	19
Tabla VI. Condiciones experimentales en el reactor HFCVD del CCMC de la UNAM	31
Tabla VII. Especificaciones del reactor HFCVD de Wahl.....	38

NOMENCLATURA

A_j	varias	Parámetro en Ecuación (15)
A_0	m^2	Área de sección transversal de la entrada de gases
C_i	radicales/cm ³	Concentración de la i -ésima especie
C_p	J/kg·K	Capacidad calorífica a presión constante
D_{iH_2}	m^2/s	Difusividad binaria para la i -ésima especie en H ₂
D_{im}	m^2/s	Difusividad efectiva de la i -ésima especie en la mezcla gaseosa
D_i^T	kg/m·s	Coefficiente de difusión térmica de la i -ésima especie en la mezcla gaseosa
$E_{a,j}$	kJ/mol	Energía de activación usada en Ecuación (15)
$f(T_s)$	varias	Expresión definida en la Ecuación (36)
g_y	m/s^2	Componente de la fuerza de gravedad en la dirección y
G	$\mu m/h$	Rapidez de crecimiento de la película de diamante
h_i	J/kg	Entalpía específica de la i -ésima especie
ΔH_j	J/mol	Cambio de entalpía de la j -ésima reacción
ΔH_i^0	J/mol	Calor de formación de la i -ésima especie
I	1	Número de especies en fase gaseosa

\bar{j}_i	kg/m ² ·s	Flux de difusión de masa de la <i>i</i> -ésima especie
J	1	Número de reacciones químicas en fase gaseosa
k_m	W/m K	Conductividad térmica de la mezcla gaseosa
$k_{f,j}$	Varias	Constante de rapidez de reacción directa
$k_{r,j}$	Varias	Constante de rapidez de reacción inversa
$K_{c,j}$	varias	Constante de equilibrio de la <i>j</i> -ésima reacción química en unidades de concentración
$K_{p,j}$	1	Constante de equilibrio de la <i>j</i> -ésima reacción química
M_i	g/mol	Peso molecular de la <i>i</i> -ésima especie
\bar{n}_i	kg/m ² ·s	Flux másico local de la <i>i</i> -ésima especie
P	Pa	Presión total
\bar{q}	J/m ² ·s	Flux de difusión de calor
\dot{Q}	m ³ /s	Flujo volumétrico de entrada
R	J/mol·K	Constante universal de los gases
R_H	radicales/cm ² ·s	Rapidez de generación del radical H en la superficie del filamento
R_j	mol/m ³ ·s	Rapidez de reacción neta de la <i>j</i> -ésima reacción química homogénea
ΔS_j	J/mol K	Cambio de entropía de la <i>j</i> -ésima reacción
ΔS_i^0	J/mol K	Entropía de formación de la <i>i</i> -ésima especie

T	K	Temperatura del gas
T_{amb}	K	Temperatura ambiente
T_f	K	Temperatura del filamento
T_s	K	Temperatura del sustrato
$\nu_{i,j}$	1	Cambio neto en el número de moles de la i -ésima especie en la j -ésima reacción química. Se define por: $\nu_{i,j} = \nu''_{i,j} - \nu'_{i,j}$
ν_j	1	Cambio neto en el número de moles de las especies participantes en la j -ésima reacción química. Se define por: $\nu_j = \sum_{i=1}^I \nu_{i,j}$
$\nu''_{i,j}$	1	Coefficiente estequiométrico de la i -ésima especie como producto en la j -ésima reacción química
$\nu'_{i,j}$	1	Coefficiente estequiométrico de la i -ésima especie como reactivo en la j -ésima reacción química
\vec{v}	m/s	Vector de velocidad del gas
\vec{v}_H	m/s	Velocidad térmica media del radical H
v_x, v_y	m/s	Componentes de velocidad en direcciones x e y
x, y	m	Coordenadas Cartesianas
Y_i	kg/kg	Fracción masa de la i -ésima especie

Símbolos griegos

$\alpha_{T,i}$	1	Coefficiente de Soret de la <i>i</i> -ésima especie
β_j	1	Parámetro en Ecuación (15)
γ_w	1	Coefficiente de recombinación del radical H en las paredes de la cámara de reacción HFCVD
γ_s	1	Coefficiente de recombinación del radical H en la superficie del sustrato. Definido en la Ecuación (37)
μ_{H_2}	kg/m s	Viscosidad del H ₂
μ_m	kg/m s	Viscosidad de la mezcla gaseosa.
ρ	kg/m ³	Densidad másica del gas
ρ_i	kg/m ³	Concentración másica de la <i>i</i> -ésima especie
ρ_D	kg/m ³	Densidad del diamante
σ	Å	Diámetro de colisión usado en las Ecuaciones (9) y (10)
σ_{iH_2}	Å	Diámetro de colisión usado en la Ecuación (11)
$\vec{\tau}_x, \vec{\tau}_y$	N/m ²	Flux de momentum molecular en las direcciones <i>x</i> e <i>y</i>
$\dot{\omega}_i$	mol/m ³ ·s	Rapidez de generación neta de la <i>i</i> -ésima especie por reacciones químicas homogéneas
$\Omega_\mu, \Omega_k, \Omega_D$	1	Integrales de colisión usadas en las Ecuaciones (9) a (11)

Subíndices

f	Filamento
i	i -ésima especie
j	j -ésima reacción química homogénea
m	Mezcla gaseosa
s	Sustrato

Símbolos especiales

$\vec{\nabla}$	1/m	Operador nabra definido como $\vec{\nabla} = \partial/\partial x \hat{i} + \partial/\partial y \hat{j}$
\hat{i}	1	Vector unitario en la dirección x
\hat{j}	1	Vector unitario en la dirección y

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolla un modelo computacional en dos dimensiones del proceso de deposición química de vapor para la fabricación de películas de diamante por filamento caliente (HFCVD). En este proceso, el diamante se obtiene a partir de una mezcla diluida de metano en hidrógeno que reacciona a temperaturas superiores a 2000°C y presión de vacío, generando radicales libres los cuales son precursores del crecimiento del diamante en un sustrato.

El modelo resuelve las ecuaciones de conservación de momentum, energía, continuidad global y continuidad por especies dentro de la cámara de reacción de un reactor HFCVD. Las reacciones químicas homogéneas de la fase gaseosa se incorporan por medio de un mecanismo de reacción simplificado el cual considera 12 reacciones químicas y 9 especies. El modelo incluye la generación del radical H en la superficie del filamento, la recombinación del mismo radical en las superficies del reactor para formar H₂ y la rapidez de crecimiento de película de diamante en el sustrato. El modelo se resuelve numéricamente por medio de un software comercial. La solución del modelo proporciona las distribuciones de velocidad y temperatura del gas y la concentración de especies en la fase gaseosa como función de la posición dentro de la cámara de reacción.

La validación del modelo se llevó a cabo comparando sus predicciones con mediciones de temperatura del gas y concentración de radicales CH₃ en la fase gaseosa reportadas en la

literatura y con datos experimentales de rapidez de crecimiento obtenidos durante el presente trabajo en un reactor a nivel laboratorio. En ambos casos la concordancia de las predicciones del modelo con los valores experimentales fue satisfactoria.

Una vez validado el modelo, se realizó un estudio paramétrico del proceso HFCVD. Éste consistió en estudiar el efecto del número de filamentos sobre la temperatura del gas, la concentración de radicales CH_3 e H en la fase gaseosa y la rapidez de crecimiento de la película de diamante. Para lo anterior se analizaron configuraciones de uno, tres y cinco filamentos. Las predicciones del modelo indican que la temperatura del gas, la concentración de radicales CH_3 y la rapidez de crecimiento de la película de diamante se incrementan al incrementarse el número de filamentos. Asimismo, la geometría del reactor, el número de filamentos y la geometría del sustrato afectan significativamente el comportamiento del sistema y por lo tanto, son factores a considerarse durante el diseño y optimización de este proceso.

Los resultados del presente estudio indican que el modelo computacional es una representación razonable de los fenómenos relevantes que ocurren en la cámara de reacción del proceso HFCVD. Por lo tanto, es una herramienta útil que puede ser utilizada en el futuro con fines de diseño y optimización del proceso.

OBJETIVOS

Objetivo General

El objetivo general de este estudio es caracterizar desde el punto de vista fundamental los fenómenos relevantes que ocurren durante el proceso de deposición química de vapor por filamento caliente (HFCVD) para la producción de películas de diamante.

Objetivos Específicos

Para alcanzar el objetivo general de este estudio se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollar un modelo computacional que describa razonablemente los fenómenos relevantes que ocurren en el proceso de deposición química de vapor por filamento caliente.
- Validación del modelo computacional mediante la comparación de sus predicciones con datos experimentales reportados en la literatura.
- Determinación experimental de la rapidez de crecimiento de película en un reactor típico HFCVD.

- Validación del modelo computacional mediante la comparación de sus predicciones con datos experimentales obtenidos de rapidez de crecimiento.
- Estudio paramétrico de las variables de respuesta. Es decir, predecir las distribuciones de concentración de especies en la cercanía del sustrato, así como la rapidez de crecimiento de la película, en base a la simulación computacional para configuraciones de tres y cinco filamentos.

1. INTRODUCCIÓN

El diamante, carbono sp^3 , es un material que a lo largo de la historia ha cautivado a la humanidad debido a sus propiedades físicas y químicas sobresalientes. El diamante es ampliamente reconocido como una piedra preciosa de alto valor económico. Esto se debe a su escasez en la naturaleza y al brillo producido por su alto índice de refracción y transparencia óptica. Con el desarrollo de la ciencia y la tecnología, el diamante se ha incorporado como un material alternativo en diversas aplicaciones industriales.

En la actualidad existen varios usos consolidados para el diamante. Ejemplos de ellos son: herramientas de corte, pulido y desgaste aprovechando su dureza extrema; y disipadores de calor para diodos láser y circuitos integrados de microondas debido a su alta conductividad térmica. Asimismo se han propuesto [1] potenciales aplicaciones del diamante tales como semiconductor al ser dopado con boro, fósforo ó arsénico; recubrimientos de alambres metálicos y de fibras no metálicas dando lugar a materiales compuestos de alta rigidez y ligeros; y en la producción de dosímetros de radiación [2] para aplicaciones médicas gracias a su compatibilidad con el tejido humano.

El desarrollo de las aplicaciones anteriores depende tanto de la abundancia como de la presentación física del diamante. En la naturaleza, el diamante se encuentra en forma de piedras o polvos reduciendo considerablemente el número de aplicaciones posibles. Esto condujo a la búsqueda de técnicas alternativas para fabricar diamante sintéticamente.

Inicialmente, los investigadores trataron de reproducir las condiciones naturales mediante las cuales el grafito se transforma en diamante dando lugar al proceso conocido como HTHP, es decir, Método a Alta Temperatura y Alta Presión [1]. Sin embargo, los requerimientos energéticos elevados de éste motivaron la investigación de procesos que operaran a condiciones de temperatura y presión inferiores.

A partir de lo anterior se desarrolló el proceso de Deposición Química de Vapor (CVD por sus siglas en inglés) [1]. En este proceso, una mezcla de gases se activa químicamente por medio de una fuente de energía para producir radicales libres que son especies precursoras de la formación del diamante. Estas especies reaccionan químicamente tanto en la fase gaseosa como en la superficie de un sustrato, teniéndose como resultado neto el crecimiento de una película de diamante, policristalina principalmente, sobre el sustrato.

El presente estudio se enfoca al proceso de CVD en el cual se utiliza un filamento caliente para activar químicamente la fase gaseosa. Este proceso se conoce en la literatura como deposición química de vapor por filamento caliente (HFCVD por sus siglas en inglés). En este proceso, la materia prima es una mezcla diluida de hidrocarburo en hidrógeno gaseoso, la cual es puesta en contacto con un filamento caliente de tungsteno.

La calidad de las películas de diamante producidas mediante el proceso HFCVD depende de un número de factores, tales como la temperatura del sustrato, la naturaleza del material del sustrato, y la composición de la fase gaseosa [3], entre otros. Actualmente, una de las limitaciones del proceso consiste en su baja rapidez de deposición del diamante, la cual

oscila entre 0.1-10 $\mu\text{m/h}$. Adicionalmente, el espesor de la película no es uniforme. Por lo tanto, es de interés estudiar el comportamiento de este proceso con el fin de proponer alternativas que mejoren los rendimientos de éste.

Los fenómenos que ocurren simultáneamente en un reactor HFCVD son complejos e involucran reacciones químicas homogéneas en la fase gaseosa, reacciones químicas heterogéneas entre el gas y el filamento y entre el gas y el sustrato, así como efectos de transferencia de calor y masa.

El diseño y optimización de este tipo de reactores es difícil de realizar experimentalmente debido a la dificultad por aislar los fenómenos que ocurren para su estudio, así como por el costo que conlleva la modificación de la configuración del reactor y las condiciones de operación.

Por lo anterior, una alternativa para estudiar el proceso HFCVD son los modelos computacionales basados en principios fundamentales. Dichos modelos se pueden utilizar para sustituir al sistema físico y simular su comportamiento. En el presente proyecto se desarrolla un modelo computacional el cual representa razonablemente los fenómenos relevantes que ocurren dentro de un reactor de HFCVD. A partir de su validación, se realiza un estudio paramétrico del proceso HFCVD. Éste consistió en estudiar el efecto del número de filamentos sobre la temperatura del gas, la concentración de radicales CH_3 e H en la fase gaseosa y la rapidez de crecimiento de la película de diamante.

2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Los modelos computacionales son herramientas útiles para estudiar los fenómenos físicos y químicos que ocurren en la naturaleza. En la literatura se han reportado varios modelos computacionales para representar el proceso HFCVD para la producción de películas de diamante. La Tabla I resume los modelos más representativos para el presente estudio.

En general, la formulación matemática de estos modelos se basa en las ecuaciones de conservación de continuidad global, momentum, energía y continuidad por especies sujetas a condiciones de frontera apropiadas. Además, la mayoría de ellos incluyen un mecanismo de reacción que representa las reacciones químicas de la fase gaseosa. La solución de estos modelos proporciona las distribuciones de velocidad, temperatura, y concentración de especies en la fase gaseosa como función de la posición dentro de la cámara de reacción. Sin embargo, cada modelo matemático presenta singularidades que lo hacen diferente a los demás. En la Tabla I se muestran las características específicas de los modelos revisados. La siguiente discusión presenta una revisión breve de las principales contribuciones realizadas por cada modelo matemático.

Goodwin y Gavillet [4] desarrollaron el primer modelo unidimensional del proceso HFCVD. Las predicciones del modelo mostraron concordancia cualitativa con mediciones de concentración de especies reportadas por Harris et al. [5]. Sus resultados revelaron la importancia de considerar patrones multidimensionales de flujo en el modelo.

Tabla I. Modelos más representativos del proceso HFCVD reportados en la literatura

Año	Autores	Dimensiones	Ecuaciones	Química de la Fase Gaseosa	Reacciones Homogéneas	Producción de H	Modelo de Crecimiento	Precursor de la Película
1990	Goodwin and Gavillet [4]	1-D	Momentum Energía Continuidad de Especies	Rapidez Finita	56	No	No	CH ₃ , C ₂ H ₂
1990	Debroy et al. [6]	2-D	Momentum Energía	Equilibrio Local	No se consideran	No	No	CH ₃ , C ₂ H ₂
1991	Frenklach and Wang [7]	1-D	Momentum Continuidad de Especies	Rapidez Finita	158	No	Si	C ₂ H ₂
1993	Kondoh et al. [8]	2-D	Momentum Energía Continuidad de Especies	Rapidez Finita	25	No	No	CH ₃
1993	Wolden and Gleason [9]	2-D	Momentum Energía Continuidad de Especies	Rapidez Finita	1	Si	No	No se considera
1994	Dandy and Coltrin [10]	1-D	Momentum Energía Continuidad de Especies	Rapidez Finita	77	No	Si	C, CH ₃ , C ₂ H ₂
1996	Ruf et al. [11]	1-D	Momentum Energía Continuidad de Especies	Rapidez Finita	55	Si	No	CH ₃
1996	Childs et al. [12]	2-D	Momentum Energía Continuidad de Especies	Rapidez Finita	No se menciona	Si	No	CH ₃ , C ₂ H ₂
1996	Mankelevich et al. [13]	2-D	Momentum Energía Continuidad de Especies	Rapidez Finita	37	Si	Si	CH ₃
1998	Mankelevich et al. [14]	3-D	Momentum Energía Continuidad de Especies	Rapidez Finita	36	Si	Si	CH ₃

Frenklach y Wang [7] incorporaron un mecanismo de reacción superficial detallado para describir el proceso de deposición del diamante sobre el sustrato. Los autores estudiaron el efecto de la temperatura, presión, composición inicial de metano, y la adición de oxígeno sobre la rapidez de crecimiento y uniformidad de la película de diamante. Dandy y Coltrin [10] desarrollaron un modelo simple del envenenamiento del filamento y estudiaron el efecto de la discontinuidad en la temperatura del gas en la vecindad del filamento sobre la distribución de la especies. Ruf et al. [11] mostraron que la química superficial en el sustrato influye considerablemente en los perfiles de concentración de H y CH₄ en la fase gaseosa, mientras que los perfiles de CH₃ y C₂H₂ no son afectados por la química superficial del sustrato.

Debroy et al. [6] desarrollaron el primer modelo bidimensional del proceso de HFCVD. Sus resultados mostraron que la magnitud de los términos convectivos en las ecuaciones de transferencia de calor y masa es despreciable en comparación con la magnitud de los términos difusivos. Por consiguiente, se mostró que los mecanismos de difusión son los principales responsables de la transferencia de calor y masa dentro de la cámara de reacción. Kondoh et al. [8] resolvieron el conjunto completo de ecuaciones de conservación y compararon sus resultados con un estudio previo [15] de crecimiento de películas de diamante para una amplia variedad de condiciones de operación.

Wolden y Gleason [9] presentaron el primer modelo que consideró la producción heterogénea del radical H en la superficie del filamento. Los autores mostraron que la actividad catalítica del filamento es el factor principal en la producción del radical H.

Childs et al. [12] señalaron que las reacciones químicas de la fase gaseosa tienen un efecto mínimo en la producción del radical H en este proceso. Mankelevich et al. [13] propusieron expresiones para representar la producción heterogénea del radical H en la superficie del filamento y la rapidez de crecimiento de películas de diamante en el sustrato. Su modelo predijo con buena exactitud los perfiles de concentración de la fase gaseosa y la rapidez de crecimiento de película. En un artículo reciente [14], los autores extendieron su formulación a tres dimensiones. Sus resultados mostraron que los modelos bidimensionales son suficientes para representar razonablemente las principales características del proceso.

En resumen, los modelos unidimensionales [4, 7, 10, 11] han contribuido al entendimiento de las reacciones químicas en la fase gaseosa. En contraste, los modelos bidimensionales [6, 8, 9, 12, 13] y tridimensionales [14] consideran efectos multidimensionales y los fenómenos de deposición del diamante a costa de mecanismos de reacción simplificados para la fase gaseosa.

Es importante hacer notar que la mayoría de los fenómenos relevantes que ocurren en un reactor HFCVD se han dilucidado y representado con exactitud razonable por los modelos matemáticos discutidos previamente. Mientras que la mayoría de los estudios numéricos (Tabla I) se han enfocado en el desarrollo de formulaciones matemáticas completas y en su validación con datos experimentales, hasta la fecha no se ha reportado el uso de tales formulaciones para el análisis de ingeniería de este proceso. Además, el establecimiento de las condiciones de frontera adecuadas para resolver las ecuaciones de conservación de la fase gaseosa es aún incierto y, por lo tanto, necesita esclarecerse. En este estudio se

desarrolló un modelo computacional en dos dimensiones con el propósito de contribuir al entendimiento de este proceso y aportar una herramienta matemática que permita diseñar y optimizar el proceso de HFCVD para la producción de películas de diamante.

3. METODOLOGÍA

La estrategia general seguida en este estudio se muestra esquemáticamente en la Figura 1. El estudio se realizó en tres partes. La primera consistió en el desarrollo y solución numérica del modelo computacional. Como resultado se obtuvieron las distribuciones de velocidad del gas, temperatura del gas y concentración de especies en la fase gaseosa dentro de la cámara de reacción HFCVD.

En la segunda parte del estudio, se validó el modelo computacional. La validación del modelo se llevó a cabo comparando sus predicciones con mediciones de temperatura del gas y concentración de radicales CH_3 en la fase gaseosa reportadas en la literatura por Wahl et al. [3, 16]; y con datos experimentales de rapidez de crecimiento obtenidos en el reactor a nivel laboratorio del Centro de Ciencias de la Materia Condensada (CCMC) de la UNAM en Ensenada, Baja California.

Por último, se realizó un estudio paramétrico de variables del proceso HFCVD. Este consistió en estudiar el efecto de aumentar el número de filamentos sobre la temperatura del gas, la concentración de radicales CH_3 y H , y la rapidez de crecimiento de película. Se estudiaron tres configuraciones de filamentos para el reactor de Wahl [17]: uno, tres y cinco filamentos manteniendo fijas el resto de las condiciones geométricas y de operación del reactor.

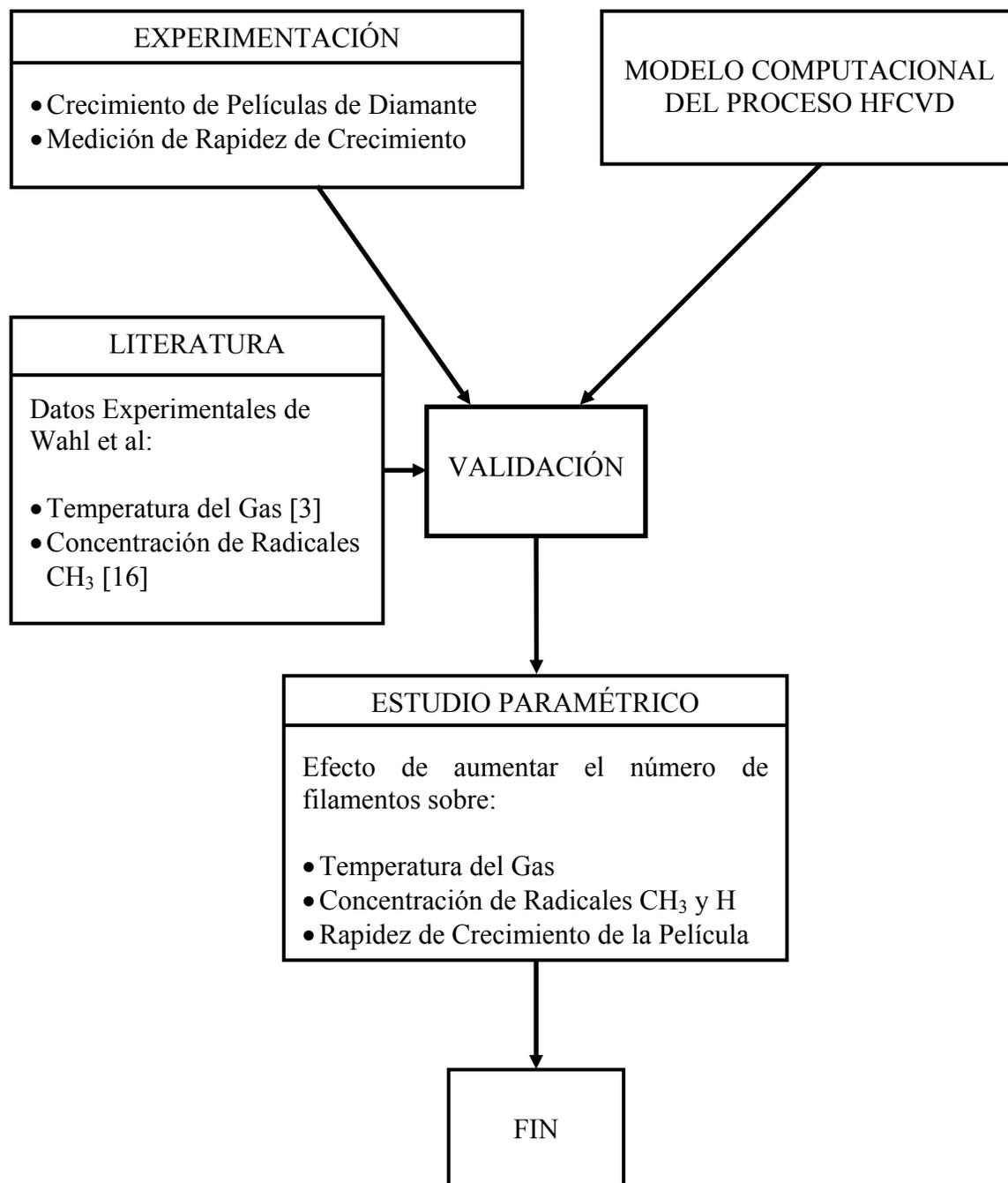


Figura 1. Estrategia general de esta investigación

3.1. Formulación del Modelo Computacional

Una versión preliminar de este estudio se ha presentado previamente [18]. La Figura 2 muestra una representación esquemática de una cámara de reacción HFCVD. La mezcla de gases, típicamente metano diluido en hidrógeno, entra al reactor fluyendo hacia abajo, hace contacto con el filamento donde se activa, y posteriormente fluye en todas direcciones dentro de la cámara incluyendo en la dirección del sustrato. El modelo se basó en las siguientes suposiciones: (1) sistema bidimensional, (2) flujo laminar, (3) coordenadas Cartesianas, (4) transferencia de calor por radiación despreciable, y (5) régimen estacionario.

La Tabla II presenta las ecuaciones del modelo para la fase gaseosa. La Ecuación (1) establece la ecuación de conservación de masa total. Las Ecuaciones (2) a (5) describen los componentes de velocidad (v_x and v_y), temperatura del gas (T), y concentración de especies (Y), respectivamente, como funciones de la posición dentro de la cámara de reacción. Las propiedades de transporte se calcularon como función de la posición dentro de la cámara de reacción. Debido a que la mezcla de reacción está muy concentrada en H_2 , se hicieron las siguientes aproximaciones: la viscosidad y conductividad térmica de la mezcla se tomaron como las correspondientes a H_2 ; las difusividades ordinaria y térmica de las especies en la mezcla se estimaron suponiendo sistemas binarios independientes de la i -ésima especie con H_2 . La Tabla III muestra las expresiones para la estimación de las propiedades de transporte de la fase gaseosa.

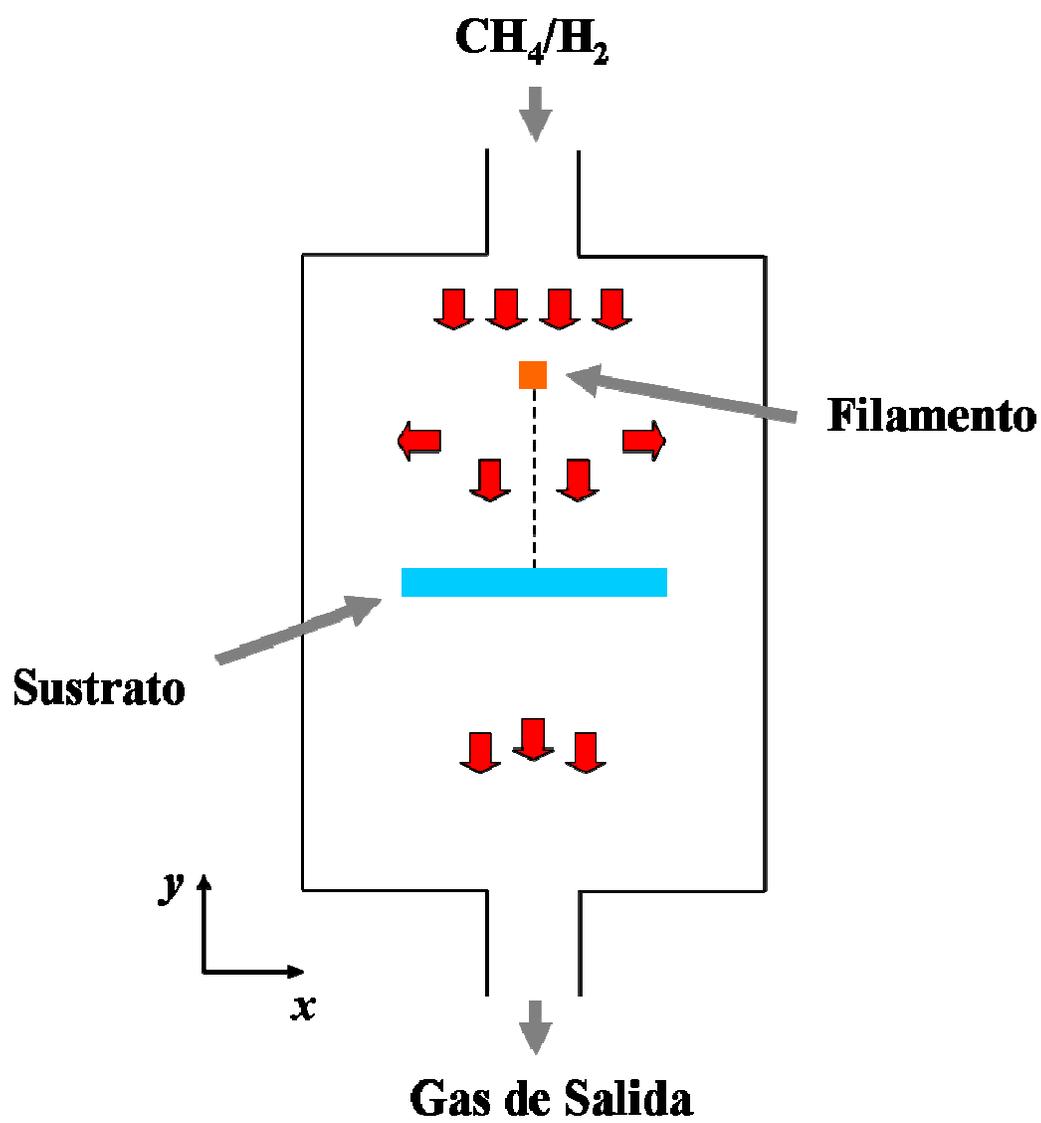


Figura 2. Representación bidimensional de un reactor HFCVD

Tabla II. Ecuaciones de la fase gaseosa

Continuidad global:	$\vec{\nabla} \cdot \rho \vec{v} = 0$	(1)
Momentum en dirección x :	$-\vec{\nabla} \cdot (\rho v_x \vec{v}) - \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau}_x - \frac{\partial P}{\partial x} = 0$	(2)
Momentum en dirección y :	$-\vec{\nabla} \cdot (\rho v_y \vec{v}) - \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau}_y - \frac{\partial P}{\partial y} + \rho g_y = 0$	(3)
Energía:	$-\rho \vec{v} \cdot C_p \vec{\nabla} T - \vec{\nabla} \cdot \vec{q} - \sum_{i=1}^n h_i M_i \dot{\omega}_i = 0$	(4)
Continuidad de la i -ésima:	$-\vec{\nabla} \cdot \vec{n}_i + M_i \dot{\omega}_i = 0$	(5)
donde:		
Flux neto de masa de la i -ésima especie:	$\vec{n}_i = \rho_i \vec{v} + \vec{j}_i$	(6)
Flux difusivo másico de la i -ésima especie:	$\vec{j}_i = -\rho D_{im} \vec{\nabla} Y_i - D_i^T \vec{\nabla} \ln T$	(7)
Generación neta de la i -ésima especie por reacciones químicas homogéneas:	$\dot{\omega}_i = \sum_{j=1}^J \nu_{i,j} R_j$	(8)

Tabla III. Ecuaciones para las propiedades de transporte de la fase gaseosa [19]

Viscosidad de la mezcla gaseosa:	$\mu_m \approx \mu_{H_2} = 2.6693 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{M_{H_2} T}}{\sigma^2 \Omega_\mu}$	(9)
Conductividad térmica de la mezcla gaseosa:	$k_m \approx k_{H_2} = 8.3279 \times 10^{-2} \frac{\sqrt{T/M_{H_2}}}{\sigma^2 \Omega_k}$	(10)
Difusividad ordinaria de la i -ésima especie en la mezcla gaseosa:	$D_{im} \approx D_{iH_2} = 1.8829 \times 10^{-2} \frac{\sqrt{T^3}}{P \sigma_{iH_2}^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_{H_2}} \right)^{1/2}$	(11)
Difusividad térmica de la i -ésima especie en la mezcla gaseosa:	$D_i^T = \rho D_{im} \alpha_{T,i} Y_i$	(12)

El mecanismo de reacción de la fase gaseosa usado en este estudio se muestra en la Tabla IV, y se basa en el mecanismo propuesto por Mankelevich et al. [13]. Las reacciones se representaron por la forma general:



La rapidez de reacción neta de la j -ésima reacción química se definió por:

$$R_j = k_{f,j} C_A^a C_B^b - k_{r,j} C_C^c C_D^d; \quad j = 1, 2, \dots, J \quad (14)$$

donde las constantes de rapidez de reacción directa e inversa de la j -ésima reacción química se definen por:

$$k_{f,j} = A_j T^{\beta_j} \exp\left(\frac{-E_{a,j}}{RT}\right) \quad (15)$$

$$k_{r,j} = \frac{k_{f,j}}{K_{c,j}} \quad (16)$$

La constante de equilibrio, $K_{c,j}$ requerida en la Ecuación (16) se calculó a partir de la siguiente relación [20]:

$$K_{c,j} = K_{p,j} \left(\frac{p}{RT} \right)^{v_j} \quad (17)$$

donde la constante de equilibrio químico $K_{p,j}$ está definida por [20]:

$$K_{p,j} = \exp \left(\frac{\Delta S_j}{R} - \frac{\Delta H_j}{RT} \right) \quad (18)$$

En la Ecuación (18), los cambios netos de entropía ΔS_j y entalpía ΔH_j de la j -ésima reacción química se definen por [20]:

$$\Delta S_j = \sum_{i=1}^I v_{i,j} \Delta S_i^0 \quad (19)$$

$$\Delta H_j = \sum_{i=1}^I v_{i,j} \Delta H_i^0 \quad (20)$$

El mecanismo de reacción simplificado consistió en doce reacciones químicas elementales que involucraron nueve especies: H, H₂, CH₃, CH₄, C₂H₂, C₂H₃, C₂H₄, C₂H₅ y C₂H₆. En la Tabla IV se muestra el mecanismo de reacción y los valores de los parámetros para la Ecuación (15). Los valores de la entalpía ΔH_i^0 y entropía ΔS_i^0 de formación, necesarios para calcular la constante de equilibrio químico $K_{p,j}$, se obtuvieron de la literatura [21].

Tabla IV. Mecanismo de reacción de la fase gaseosa

	Reacción	A_j	β_j	$E_{a,j}$
1 ^a	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	5.52×10^{42}	-8.90	452.09
2 ^a	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}$	1.34×10^{33}	-6.18	451.96
3 ^a	$\text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	6.28×10^{37}	-8.24	186.89
4 ^a	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3$	3.12×10^{35}	-7.61	31.73
5	$\text{CH}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$	2.20×10^4	3.0	36.63
6	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	1.0×10^{16}	0	133.10
7	$\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	1.0×10^{13}	0	96.29
8	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	1.0×10^{14}	0	0
9	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	4.0×10^{13}	0	0
10	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	1.1×10^{14}	0	35.58
11	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	5.4×10^2	3.5	21.81
12	$\text{H} + \text{H} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{H}_2$	9.2×10^{16}	-0.6	0

^aLa dependencia de la presión de la rapidez de reacción se consideró como en [7].

Las ecuaciones (1) a (4) se resolvieron con las siguientes condiciones de frontera. La velocidad de la mezcla gaseosa se estableció en cero en las paredes, filamento y sustrato. En la entrada, la velocidad se especificó en base al flujo de gas. La temperatura del gas en las paredes y en la entrada se consideró como temperatura ambiente. En la vecindad del filamento, se estableció la suposición de una “discontinuidad de temperatura”, ΔT , de acuerdo con Dandy y Coltrin. [10] y Chen et al. [22]. La temperatura del gas enseguida del sustrato se fijó en el valor experimental [16]. Las condiciones de frontera para la Ecuación (5) se muestran en la Tabla V.

El radical H desempeña un papel crítico en el proceso HFCVD. Se considera responsable de iniciar la mayoría de las reacciones químicas en la fase gaseosa, atacar químicamente las fases del carbón distintas a la fase diamante, estabilizar la superficie del diamante, y contribuir significativamente al calentamiento del sustrato por medio de su recombinación exotérmica en la superficie de crecimiento [23]. Es comúnmente aceptado [11-13, 23, 24] que el radical H se recombina en las paredes de la cámara de reacción para producir H_2 por medio de la siguiente reacción química heterogénea neta:



Tabla V. Condiciones de frontera para la ecuación de continuidad de la i -ésima especie

Posición	Condición Frontera	
Entrada:	$Y_i = 0$ para $i \neq \text{CH}_4, \text{H}_2$	(22)
Paredes:	$n_H = -\frac{1}{4}\gamma_w \bar{v}_H \rho Y_H$	(23)
	$n_{\text{H}_2} = -\frac{1}{2}n_H$	(24)
	$n_i = 0$ para $i \neq \text{H y H}_2$	(25)
Filamento:	$Y_H = Y_H^*$	(26)
	$Y_{\text{H}_2} = Y_{\text{H}_2}^*$	(27)
	$n_i = 0$ para $i \neq \text{H y H}_2$	(28)
Sustrato:	$n_H = -\frac{1}{4}\gamma_s \bar{v}_H \rho Y_H$	(29)
	$n_{\text{H}_2} = -\frac{1}{2}n_H$	(30)
	$n_{\text{CH}_3} = -2.78 \times 10^{-4} \rho_D G$	(31)
	$n_i = 0$ para $i \neq \text{H, H}_2, \text{CH}_3$	(32)

En este estudio, la recombinación del radical H en las paredes y el sustrato se modeló suponiendo que la rapidez de consumo del radical H es proporcional a la frecuencia del bombardeo molecular del radical H en las paredes y sustrato [19]. Esta se representa por las condiciones de frontera (23) y (29), respectivamente. La rapidez de producción de H₂ correspondiente se estableció a partir de la estequiometría de la Ecuación (21); es decir, condiciones frontera (24) y (30).

Se encontró que la especificación de la condición frontera para el radical H en las paredes es un paso crítico en la modelación computacional del reactor HFCVD. Bajo las mismas condiciones de operación, los contornos de concentración del radical H con las condiciones de frontera mostradas en la Tabla V fueron sustancialmente diferentes a las obtenidas estableciendo la condición de flux cero en las paredes; es decir, $n_H = n_{H_2} = 0$. Esta aproximación se ha usado por otros investigadores [24]. Este tema será discutido en la última sección del escrito.

En la literatura se acepta generalmente que el radical H se genera en la superficie del filamento debido a la disociación del H₂ por medio de una serie de reacciones químicas heterogéneas [4, 10, 12, 22, 24]. Posteriormente, el radical H producido se difunde en la fase gaseosa accionando las reacciones químicas homogéneas. Por consiguiente, la formulación de la condición frontera en la superficie del filamento para el radical H requiere conocer con detalle los mecanismos de reacción que ocurren en la superficie del filamento.

Debido a que no se ha reportado en la literatura evidencia experimental de tales mecanismos, varios autores [11, 12, 24] han supuesto un valor fijo para la fracción mol del radical H en la superficie del filamento. Se ha encontrado que esta suposición, la cual se base en consideraciones de equilibrio en la superficie del filamento, concuerda razonablemente con datos experimentales en términos de las concentraciones de especies en fase gaseosa [10, 24]. En ausencia de información experimental concerniente a los mecanismos que ocurren en la superficie del filamento, se adoptó esta metodología.

La especificación del valor de fracción mol para el radical H en la superficie del filamento no es trivial. Es necesario que se cumpla la relación estequiométrica de la Ecuación (21). El valor apropiado para la concentración del radical H en la superficie del filamento se obtuvo mediante el procedimiento numérico que se describe a continuación.

Primero, se resolvió el modelo computacional suponiendo que la rapidez de generación del radical H en la superficie del filamento, R_H , es constante. Por tanto,

$$n_H|_f = R_H \quad (33)$$

De acuerdo con la ecuación (21), la condición frontera para el H₂ es:

$$n_{H_2}|_f = -\frac{1}{2}n_H|_f \quad (34)$$

Una vez que las ecuaciones de continuidad del radical H y del H₂ con las condiciones de frontera (33) y (34) alcanzaron el régimen estacionario, las concentraciones para estas especies se asignaron a las variables Y_H^* y $Y_{H_2}^*$ mostradas en Tabla V. El modelo computacional se resolvió nuevamente y se calculó el perfil de concentración de CH₃ a lo largo de la distancia central filamento-sustrato. Si no se obtenía una concordancia razonable entre los valores calculados y experimentales de Wahl et al. [13], se especificaba un nuevo valor para la rapidez de producción del radical H, R_H , y se repetía el procedimiento. Una vez alcanzada la convergencia, en todos los cálculos subsiguientes, las condiciones de frontera para el radical H y el H₂ se establecieron de acuerdo a la Tabla V. Para los cálculos de este estudio, se encontró que Y_H^* y $Y_{H_2}^*$ fueron 0.036 y 0.933, respectivamente.

En la superficie del sustrato se establecieron condiciones de frontera que representan el consumo de radicales H y CH₃ y la generación de H₂ por medio de la recombinación del radical H representada por la Ecuación (21). De acuerdo con Mankelevich et al. [13], la rapidez de crecimiento de la película de diamante está dada por:

$$G = \frac{3.84 \times 10^{-14} \sqrt{T_s} C_{CH_3}}{0.0089 \exp(14.6/RT_s) + 0.204 \exp(7.3/RT_s) + 1 + f(T_s) \frac{C_{H_2}}{C_H}} \quad (35)$$

donde

$$f(T_s) = 0.0021 \exp\left(\frac{-1.5}{RT_s}\right) + 0.016 \exp\left(\frac{-5.2}{RT_s}\right) + 0.1 \exp\left(\frac{-8.8}{RT_s}\right) + 0.23 \exp\left(\frac{-12.5}{RT_s}\right) \quad (36)$$

y, según Proudfit y Cappelli [25], el coeficiente de recombinación del radical H en una superficie cubierta de diamante es:

$$\gamma_s = 0.0004 + 1.95 \exp\left(\frac{-3025}{T_s}\right) \quad (37)$$

Para la demás especies, la condición de flux cero ($n_i = 0$) fue especificada en las paredes, filamento y sustrato. En las Ecuaciones (35) a (37), T_s está dado en Kelvins y R en kcal/mol K.

La solución numérica de las ecuaciones (1) a (5) sujetas a las condiciones de frontera apropiadas se obtuvo mediante el software computacional STORM/CFD2000 [26]. La geometría del reactor se discretizó y se generó una malla computacional no uniforme. Las ecuaciones de conservación se resolvieron en coordenadas Cartesianas usando una aproximación de volumen finito con el algoritmo PISO (Pressure Implicit of Splitting Operators). Una vez alcanzada la convergencia, los resultados computacionales se analizaron por el software de visualización FieldView incluido en STORM/CFD2000. La estrategia general de cálculo se presenta en la Figura 3.

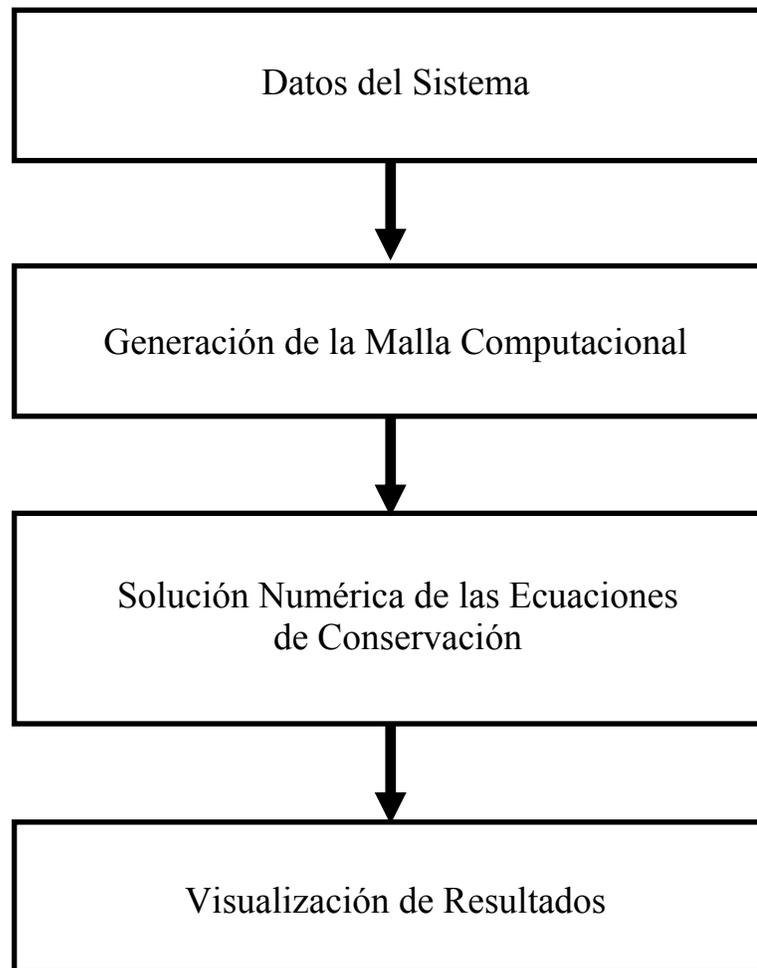


Figura 3. Estrategia general de solución de las ecuaciones de conservación (1) a (5) y análisis de resultados

3.2. Metodología Experimental

La parte experimental de este trabajo tuvo por objetivo la determinación de la rapidez de crecimiento de las películas de diamante en un reactor HFCVD. Para lo anterior se utilizó el reactor a nivel laboratorio del Centro de Ciencias de la Materia Condensada (CCMC) de la UNAM en Ensenada, Baja California.

3.2.1. Descripción del Reactor HFCVD del CCMC

El sistema experimental HFCVD se muestra en la Figura 4. Consiste principalmente de un tubo de cuarzo, una bomba mecánica, dos controladores de flujo, una válvula de precisión y una fuente de potencia para calentar el filamento y el sustrato. En el interior del tubo de cuarzo se colocó un arreglo de acero inoxidable para montar el filamento y el portasustrato. Se utilizó un portasustrato de molibdeno. El filamento se fijó mediante dos cilindros huecos perforados colocados en los extremos de dos electrodos de cobre. El calentamiento del filamento se llevó a cabo por medio de corriente directa suministrada a través de los electrodos de cobre, mientras que el sustrato se calentó mediante la transferencia de calor por radiación desde el filamento, y por conducción entre el gas y el sustrato. La separación típica entre el sustrato y el filamento fue de 4 mm. La temperatura del filamento se midió con un pirómetro óptico marca *Pyro Optical Pyrometers* en un intervalo de medición de 790 a 1900°C, mientras que para el sustrato se utilizó un termopar tipo K.

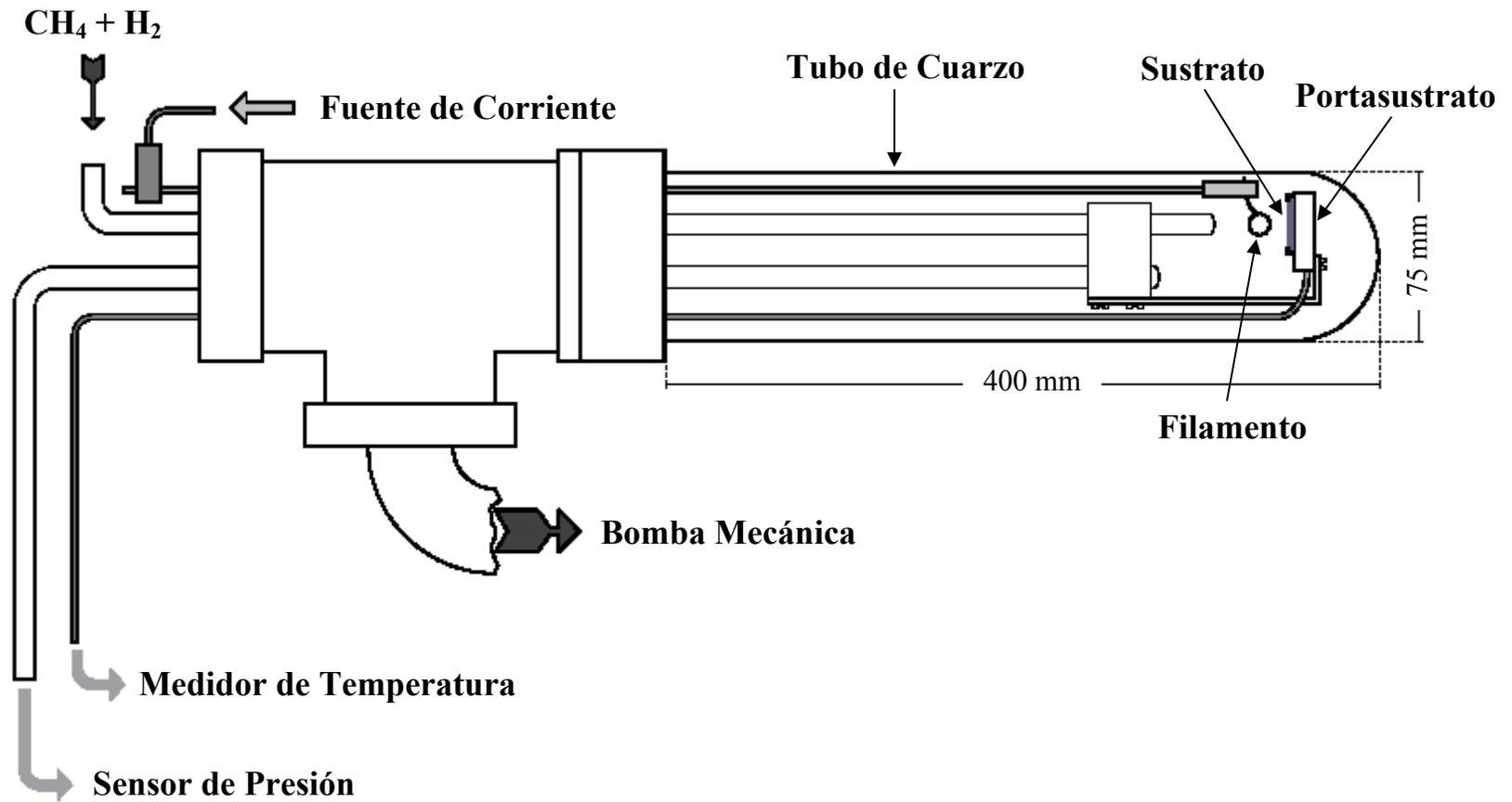


Figura 4. Esquema de la cámara de reacción HFCVD del CCMC

La cámara de reacción se evacuó por medio de una bomba mecánica marca *Pfeiffer* con un flujo volumétrico de 1.5 m³/h. La presión de la cámara se controló manualmente mediante una válvula de precisión y se midió con un convectron marca *Granville-Philips* series 275 calibrado para N₂. El flujo de gas de entrada se suministró mediante dos controladores de flujo marca *Aalborg* modelos GFC17 y GFC171S, con intervalos de flujo de 0-100 mL/min y 0-50 mL/min, respectivamente. En todos los experimentos se utilizó una mezcla de gases comercial de 1% mol de CH₄ en H₂.

El filamento consistió en una espira de 5 vueltas fabricada manualmente con alambre de tungsteno de 0.38 mm de diámetro. Para cada filamento se utilizaron 75 mm de alambre de tungsteno el cual se enrolló en un mango metálico de 5 mm de diámetro.

Los sustratos usados fueron obleas de silicio cristalino orientadas en la dirección [100]. Las obleas de silicio se cortaron en rectángulos de 10 x 20 mm. Cada sustrato se sometió a un proceso de abrasión con pasta de diamante con el fin de provocar daño mecánico en la superficie y así aumentar los sitios de nucleación necesarios para el crecimiento del diamante sobre el sustrato. El proceso de abrasión mecánica consistió en rayar manualmente la superficie del sustrato con pasta de diamante con tamaño de grano de 1 μm. El rayado fue hecho con una varita de plástico con un extremo envuelto con una pequeña cantidad de algodón. El sustrato se fijó a una superficie plana y se rayó 20 veces de izquierda a derecha sobre su largo.

3.2.2. Procedimiento de Crecimiento de Películas de Diamante

A continuación se describe la secuencia experimental seguida para operar la cámara de reacción HFCVD:

1. El portasustrato, sustrato, filamento y demás componente necesarios para montar un experimento se limpiaron en un baño ultrasónico de acetona por 10 minutos y después fueron enjuagados con alcohol para remover cualquier resto de acetona.
2. El filamento que consistió de una espira de 5 vueltas se colocó a 15 mm de la entrada de gas. En cada experimento se utilizó un filamento nuevo.
3. El sustrato se montó sobre el portasustrato sujetado con una pequeña placa de molibdeno y el portasustrato se colocó en la estructura experimental a una distancia de 4 mm del filamento.
4. El tubo de cuarzo se colocó en su soporte sellado con un arosello de cobre.
5. La cámara de reacción se evacuó mediante la bomba mecánica hasta una presión base de 10^{-3} Torr. El tiempo requerido para alcanzar la presión base fue de dos horas.
6. Se suministró un flujo de gas de $150 \text{ cm}^3/\text{min}$ mediante los dos controladores de flujo hasta que la presión dentro de la cámara de reacción se estabilizó en aproximadamente 400 Torr. Para alcanzar la presión de operación, se comenzó a cerrar la válvula de precisión hasta que la presión alcanzó 800 Torr de N_2 .
7. El calentamiento del filamento se realizó gradualmente incrementando la corriente de la fuente hasta 17 A. A partir de que se inició el incremento de la corriente se

empezó a contar el tiempo de operación. Debido al proceso de carburización del filamento, tanto la corriente como el voltaje suministrado fluctuaron durante los primeros 30 min de operación.

8. Cuando el voltaje y la corriente se estabilizaron, se tomaron las lecturas del filamento y del sustrato, las cuales fueron 1900 y 900°C, respectivamente. Los valores de voltaje y corriente necesarios para alcanzar estas temperaturas se obtuvieron mediante experimentación.
9. Durante el experimento, se realizaron revisiones periódicas cada 10 minutos de las temperaturas del filamento y sustrato, presión y flujo de gases. En particular, la presión requirió mayor atención durante el experimento.
10. Una vez alcanzado el tiempo de crecimiento deseado, se apagó el filamento disminuyendo la corriente hasta 0 A. Esto implica que tanto la temperatura del filamento y del sustrato comenzaron a disminuir.
11. Enseguida se abrió la válvula de precisión y se cerraron los controladores de flujo. La cámara se evacuó nuevamente y la bomba mecánica se apagó.
12. El enfriamiento del sustrato duró una hora alcanzando una temperatura de 50°C. Finalmente se abrió la cámara a la atmósfera y se retiró el sustrato con unas pinzas de acero inoxidable para ser analizado.

La caracterización de las películas obtenidas se realizó por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de electrones Auger (AES).

3.2.3. *Determinación de la Rapidez de Crecimiento de Película*

Se crecieron tres películas en 160, 260 y 360 minutos de tiempo de operación. La rapidez de crecimiento de cada película se determinó dividiendo el espesor promedio de cada película determinado por SEM entre el tiempo de operación. Las condiciones de operación para los tres experimentos se presentan en la Tabla VI.

El espesor de las películas se determinó por medio de un análisis de sección transversal en SEM. Las muestras se cortaron manualmente a la mitad a lo largo de su eje longitudinal y se colocaron verticalmente en el portamuestras del microscopio, de tal manera que la imagen obtenida correspondiera a la sección transversal de la película. Para cada muestra se tomaron dos micrografías en la parte central y una en cada extremo de la película; es decir, por cada muestra se obtuvieron en total cuatro micrografías de su sección transversal.

Las micrografías obtenidas se analizaron con el programa computacional para tratamiento de imágenes *Scion Image* [27] que permite medir longitudes con precisión en la micrografía tomando como base la escala de referencia de la micrografía. En cada micrografía se midió el espesor de la película en tres puntos. Por consiguiente, para cada muestra se midió el espesor en 12 puntos a lo largo de su corte de sección transversal. Con estas mediciones se obtuvieron los espesores promedio de las películas crecidas en los tres tiempos de operación.

Tabla VI. Condiciones experimentales en el reactor HFCVD del CCMC de la UNAM

Presión Base [§]	10 ⁻³ Torr
Presión Total [£]	10 Torr
Flujo de Gas @ 25°C, 1 atm	150 cm ³ /min
Temperaturas, °C	
Filamento de Tungsteno	1900
Sustrato, Si [100]	900
Distancias, mm	
Entrada-filamento	15
Filamento-sustrato	4
Gas de proceso	1% mol de CH ₄ en H ₂

[§] Presión resultante en el reactor evacuado antes del experimento.

[£] Presión de operación durante el experimento.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Estudio de Independencia de Malla Computacional

El estudio de independencia de malla se realizó con el fin de encontrar el tamaño de malla computacional límite tal que las predicciones del modelo fueran independientes de cualquier disminución de ésta. El estudio consistió en comparar las predicciones del modelo computacional para diferentes mallas hasta encontrar el tamaño de malla límite.

Es importante resaltar que gracias a la simetría que presenta la cámara de reacción HFCVD de Wahl [17] a lo largo de su eje longitudinal, sólo se simuló la mitad del reactor. Esto se realizó asignando la condición frontera de gradiente cero en el eje de simetría para todas las variables dependientes.

En este trabajo se seleccionaron la temperatura del gas y las concentraciones del radical H como las variables dependientes para el estudio de independencia de malla. Se graficaron los perfiles de estas variables a lo largo de la longitud central filamento-sustrato para tres tamaños de malla: 28x64, 42x93 y 56x133 nodos. Los resultados se muestran en las Figuras 5 y 6.

La Figura 5 muestra la comparación de los perfiles de temperatura del gas calculados para las tres mallas seleccionadas. Se observa que existe muy poca variación entre las tres curvas. Sin embargo, la diferencia mínima la presentan las curvas correspondientes a las mallas de 42x93 y 56x133 nodos. En la Figura 6 se muestra la comparación entre los perfiles de concentración del radical H calculados para las tres mallas computacionales. Similarmente, no se aprecian diferencias significativas entre las tres curvas y las mallas de 42x93 y 56x133 nodos presentan la variación mínima.

A partir de los resultados anteriores, se seleccionó la malla de 42x93 nodos, mostrada en la Figura 10, para realizar todos los cálculos subsecuentes en este trabajo. Es importante hacer notar que el tiempo de cómputo requerido por esta malla es de aproximadamente 8 días, mientras que el correspondiente a la malla de 56x133 es de aproximadamente 40 días. El equipo de cómputo usado en estos cálculos tiene las siguientes características: procesador Pentium D de doble núcleo de 3 GHz y memoria RAM de 1 GB.

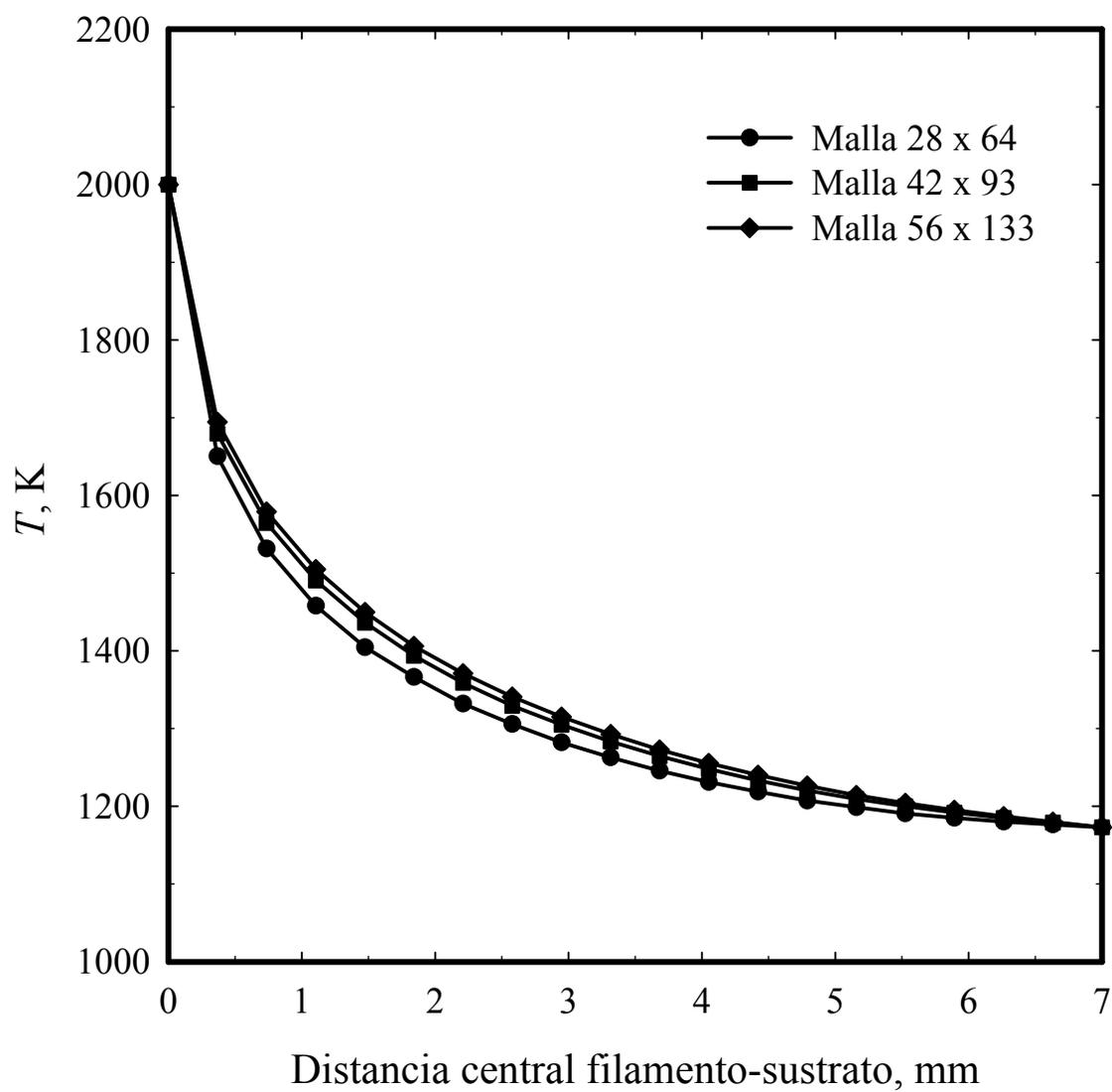


Figura 5. Perfiles de temperatura del gas calculados a lo largo de la distancia central filamento-sustrato

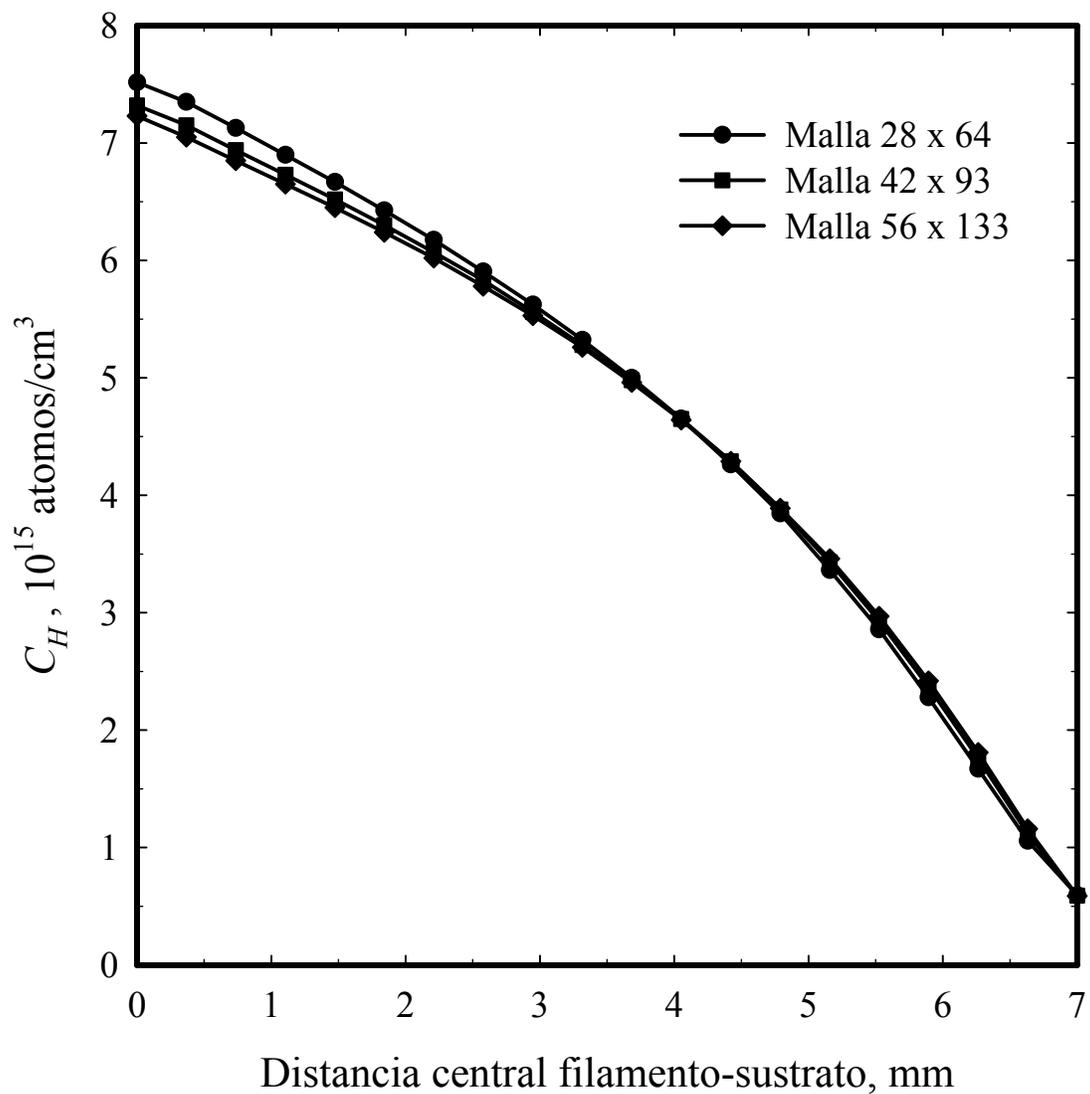


Figura 6. Perfiles de concentración del radical H calculados a lo largo de la distancia central filamento-sustrato

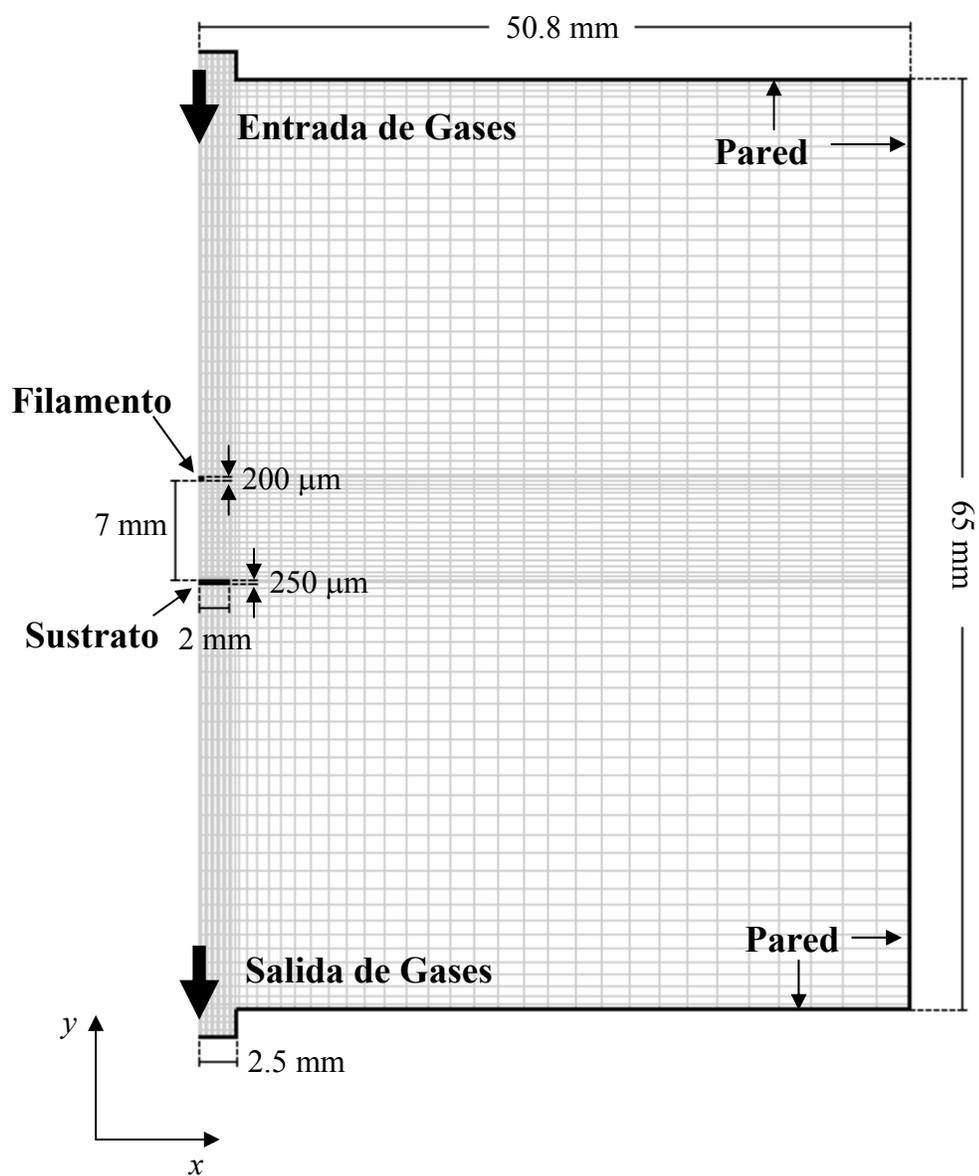


Figura 7. Malla computacional de 42x93 nodos del reactor HFCVD de Wahl [17]

4.2. Validación del Modelo Computacional

La validación del modelo computacional se llevó a cabo comparando sus predicciones con mediciones de temperatura del gas y concentración de radicales CH_3 en la fase gaseosa reportadas en la literatura por Wahl et al. [3, 16]; y con datos experimentales de rapidez de crecimiento obtenidos en el reactor HFCVD del CCMC de la UNAM.

4.2.1. Comparación con Datos Experimentales Reportados en la Literatura

Las mediciones de temperatura del gas y concentración de radicales CH_3 en la fase gaseosa reportadas por Wahl et al. [3, 16, 17, 28] se utilizaron para validar el modelo computacional desarrollado. La malla computacional correspondiente a la cámara de reacción de Wahl [17] se mostró en la Figura 7. Las condiciones experimentales reportadas por Wahl [17] se muestran en la Tabla VII.

Wahl et al. [3] determinaron la temperatura del gas a partir de mediciones de concentración absoluta de radicales CH dentro de la cámara de reacción. Estas mediciones se obtuvieron por medio de una técnica espectroscópica de absorción [17] denominada Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS). De manera similar, los autores determinaron la concentración de radicales CH_3 [16] en la fase gaseosa por medio de CRDS. En ambas determinaciones, se obtuvieron los perfiles de temperatura del gas y concentración de radicales CH_3 a lo largo de la distancia central filamento-sustrato. Esta trayectoria se representa por la línea vertical punteada en la Figura 2.

Tabla VII. Especificaciones del reactor HFCVD de Wahl [17]

Dimensiones del Reactor, m:	
Diámetro	0.1016
Longitud	0.065
Diámetro de entrada	0.005
Diámetro de salida	0.005
Distancia entrada-sustrato	0.03
Diámetro del filamento	0.0002
Distancia filamento-sustrato	0.007
Espesor del sustrato	0.00025
Ancho del sustrato	0.004
Temperaturas, K:	
Entrada y Paredes	298
Filamento	2300
Sustrato	1173
Discontinuidad de temperatura, ΔT	300
Composición de entrada, kg/kg:	
CH ₄	0.0386
H ₂	0.9614
Presión total, kPa	2.67
Velocidad de entrada, m/s	0.0848

La Figura 8 muestra los perfiles de temperatura del gas experimental y calculado a lo largo de la distancia central filamento-sustrato. La predicción del modelo sobreestima ligeramente los datos experimentales en el intervalo de 1 a 5 mm. Sin embargo, la tendencia global observada en los experimentos se reproduce satisfactoriamente por los cálculos.

Es comúnmente aceptado [1, 13, 29] que los radicales CH_3 son responsables del crecimiento del diamante sobre el sustrato. La Figura 9 muestra una comparación entre los valores de concentración de CH_3 calculados y experimentales a lo largo de la distancia central filamento-sustrato. Las predicciones del modelo sobreestiman ligeramente los datos experimentales en el intervalo de 4 a 7 mm. Sin embargo, el comportamiento experimental del radical CH_3 se reproduce satisfactoriamente por el modelo computacional.

Es de interés hacer notar que el modelo predice el máximo de concentración de radicales CH_3 a una distancia de 2 mm de la superficie del filamento observado experimentalmente. La presencia de un máximo en el perfil de concentración de radicales CH_3 se ha atribuido al efecto Soret [28]; es decir, el transporte molecular de masa causado por gradientes de temperatura en la fase gaseosa [19]. En este mecanismo de transporte de masa, las especies de alto peso molecular tienden a moverse hacia las zonas frías del reactor; en oposición, las especies de bajo peso molecular tienden a moverse desde las zonas de baja temperatura hacia las zonas de alta temperatura.

En este sistema en particular, el coeficiente de difusión térmica en la Ecuación (7) de la Tabla II, D_i^T , es positivo para todas las especies excepto para el radical H y el H₂ en las cuales presenta un valor negativo y nulo, respectivamente.

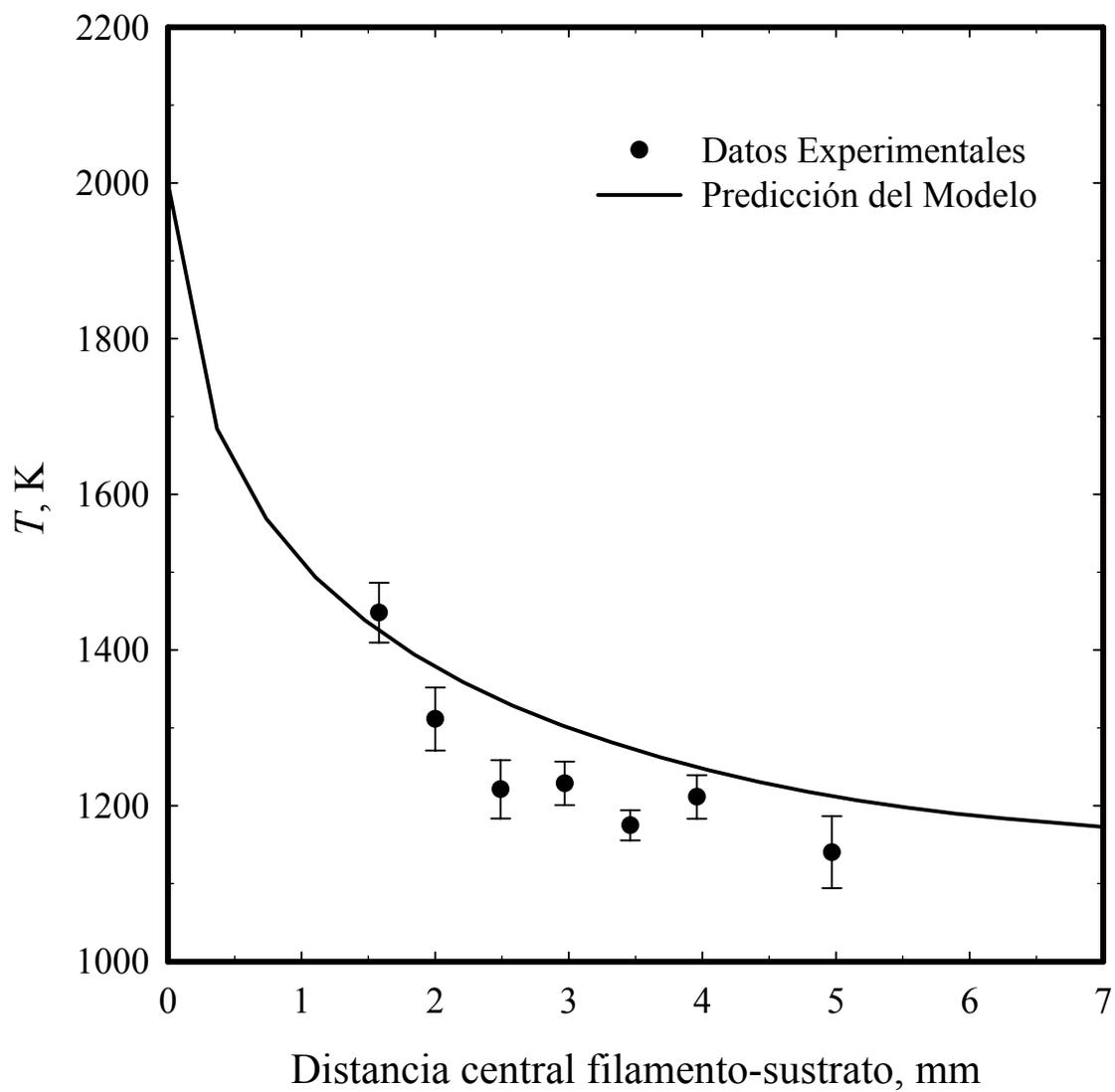


Figura 8. Perfiles de temperatura del gas calculados y experimentales a lo largo de la distancia central filamento-sustrato

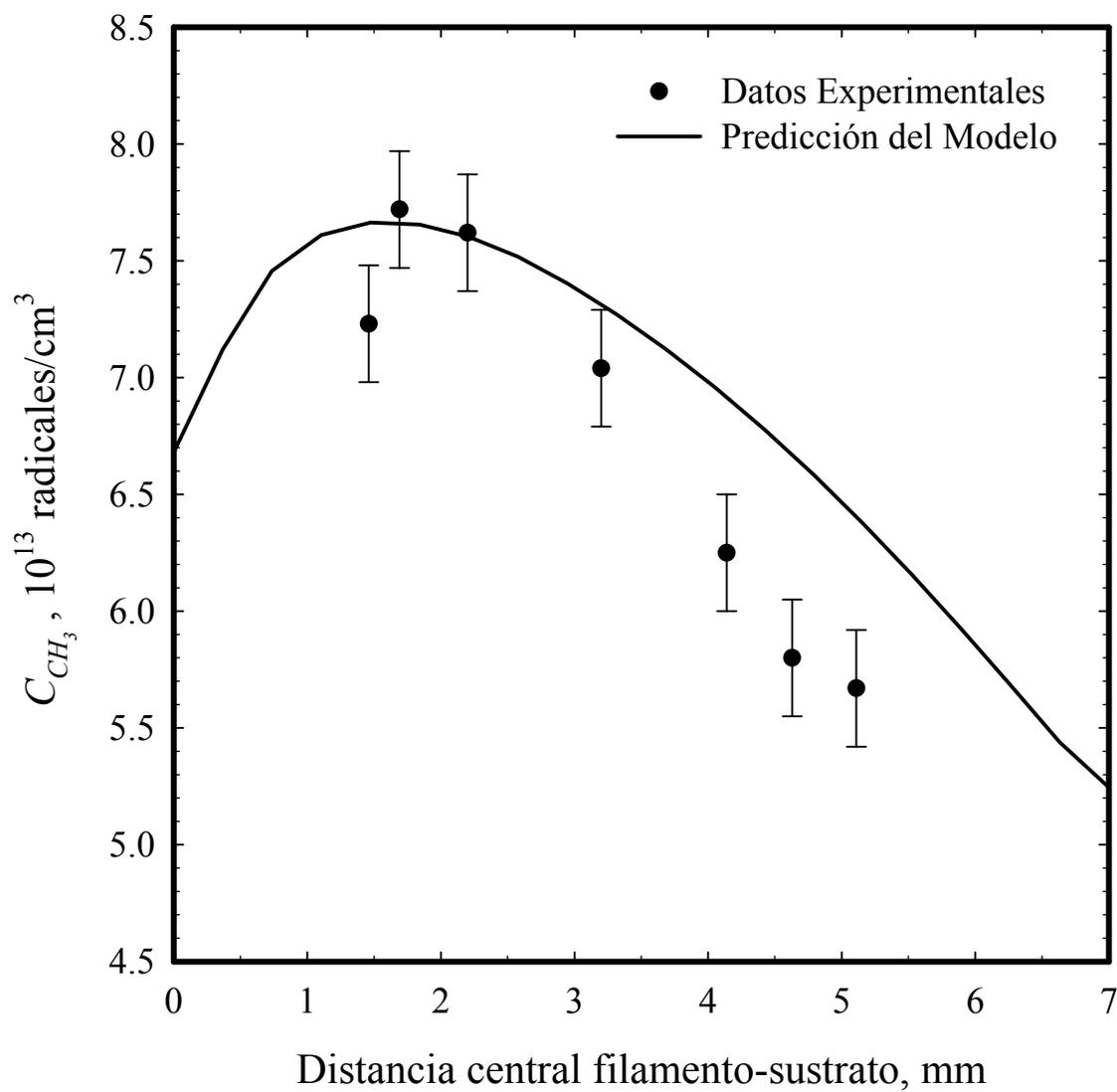


Figura 9. Perfiles de concentración de radicales CH_3 calculados y experimentales a lo largo de la distancia central filamento-sustrato

4.2.2. Determinación de la Rapidez de Crecimiento de Película

La segunda parte de la validación del modelo computacional consistió en comparar la rapidez de crecimiento de película calculada por el presente modelo con el valor experimental obtenido a un reactor HFCVD a nivel laboratorio. Para alcanzar dicho objetivo, se crecieron películas de diamante y se midió su rapidez de crecimiento promedio en condiciones típicas de operación.

La determinación experimental de la rapidez de crecimiento de las películas se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.2.3. La Tabla VI muestra las condiciones experimentales empleadas para fabricar las películas de diamante.

La Figura 10 muestra micrografías de SEM tomadas a la superficie de una película de diamante crecida durante 360 minutos de tiempo de operación. Las micrografías correspondientes a 160 y 260 minutos presentaron una morfología similar. En la Figura 10a se puede observar que el crecimiento de la película fue homogéneo en la superficie del sustrato, mientras que en la Figura 10b se aprecia que los cristales de diamante presentan una orientación preferencial en la dirección cristalográfica [111].

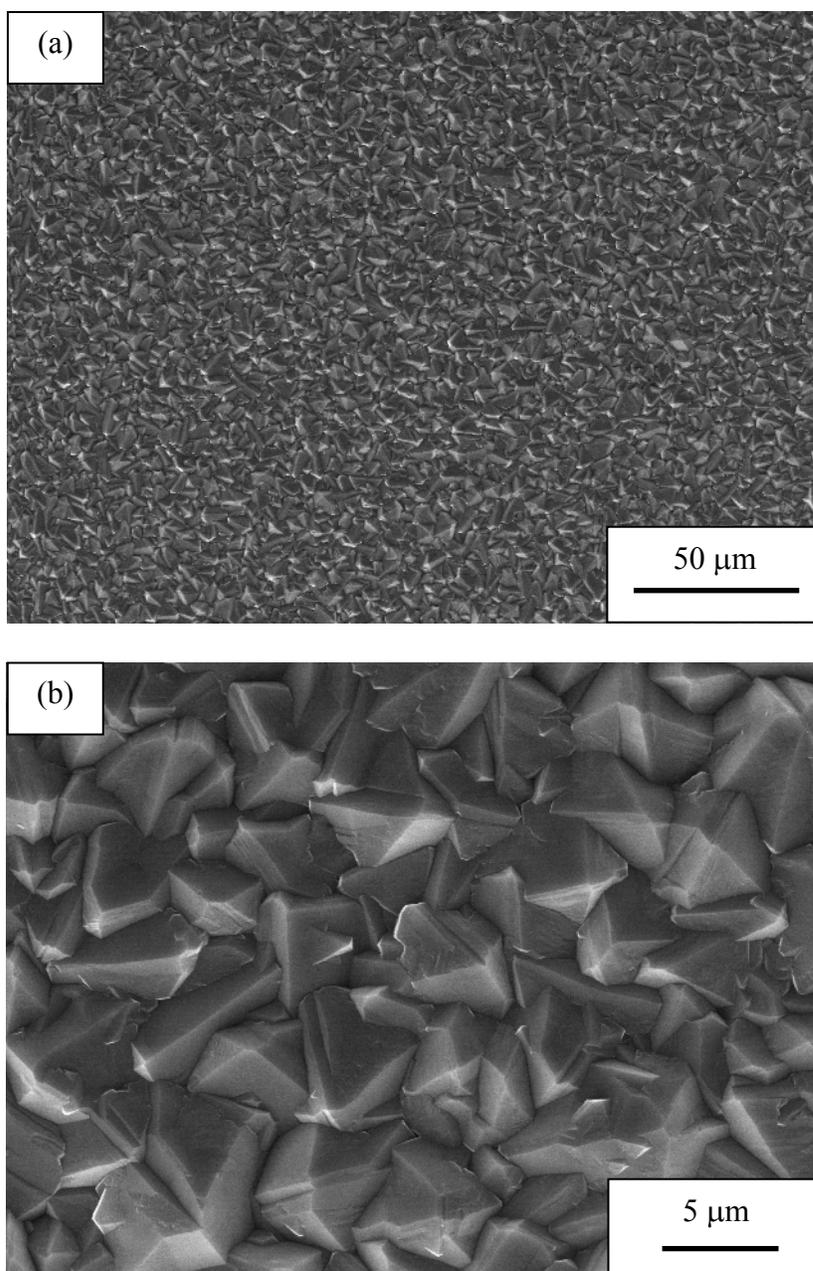


Figura 10. Micrografías de SEM de películas de diamante crecidas durante 360 minutos de tiempo de operación. Magnificaciones: (a) 500 X y (b) 3500 X

La espectroscopía de electrones Auger (AES) es técnica ampliamente utilizada para la determinación de la composición atómica de la superficie de un sólido [30]. Esta técnica permite diferenciar las fases del carbón presentes en una muestra dada; en particular, la fase diamante y amorfa.

La Figura 11 muestra el espectro de AES de la película crecida durante 360 minutos de tiempo de operación así como el espectro de Auger de una película de carbón amorfo como referencia. El espectro de la película crecida corresponde al espectro característico del diamante en el cual el pico A_0 es menos intenso que el A_1 , mientras que en el espectro del carbón amorfo ocurre lo contrario. Estos resultados concuerdan con los reportados por Hirata et al. [31]. Por lo tanto, se demostró que las películas crecidas son de diamante.

Las Figuras 12 a 14 muestran las micrografías de sección transversal obtenidas por SEM para películas de diamante crecidas durante 160, 260 y 360 minutos de tiempo de operación, respectivamente.

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.2.3 se determinó el espesor promedio de cada película. La Figura 18 muestra una gráfica de espesor promedio de película contra tiempo de operación. Se observa que los datos experimentales se ajustan razonablemente a una línea recta. La pendiente de esta recta corresponde a la rapidez de crecimiento promedio de la película de diamante cuyo valor fue igual a $2.0 \mu\text{m/h}$.

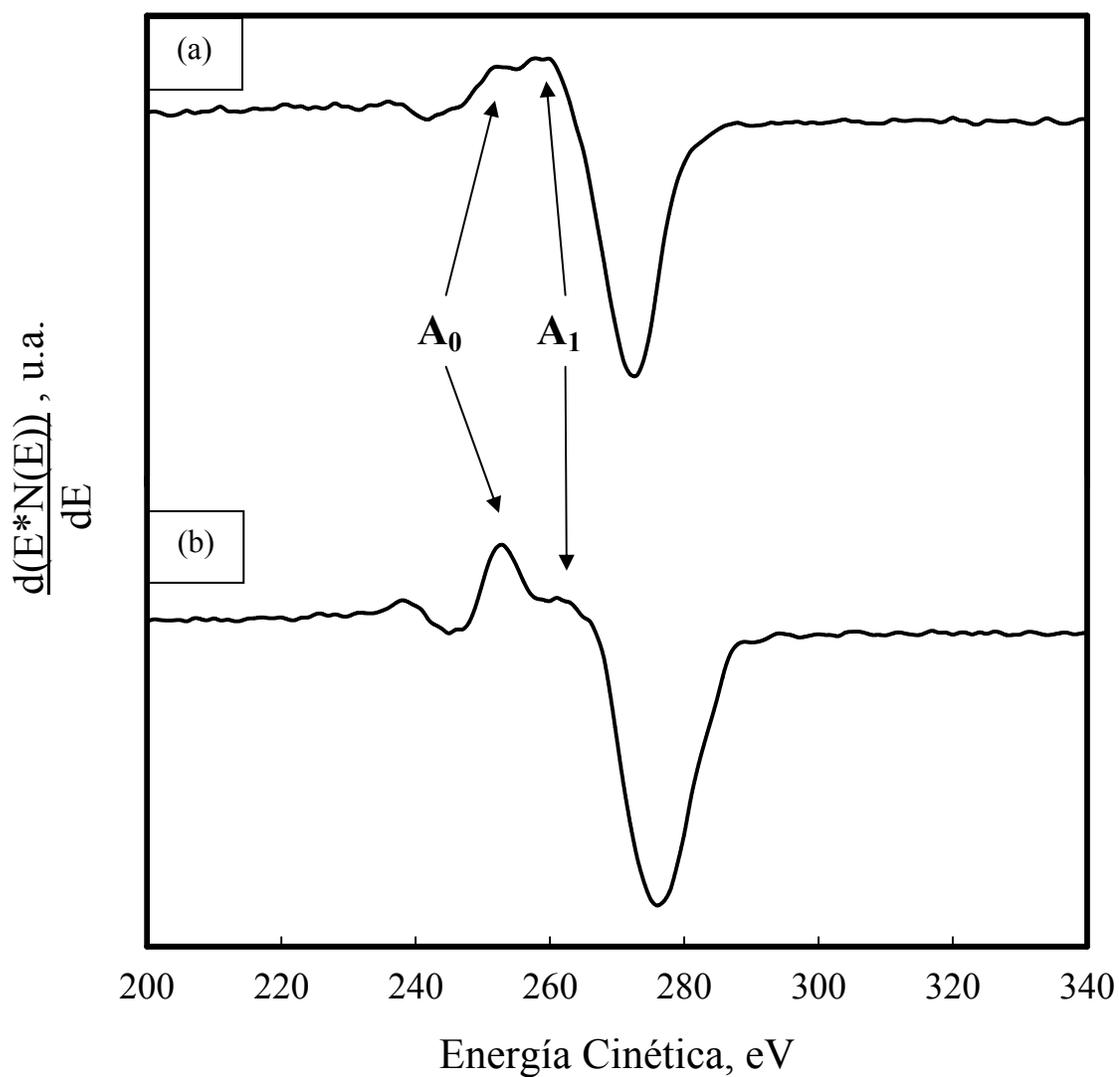


Figura 11. Espectros de AES para (a) película de diamante crecida durante 360 minutos de tiempo de operación y (b) película de carbón amorfo

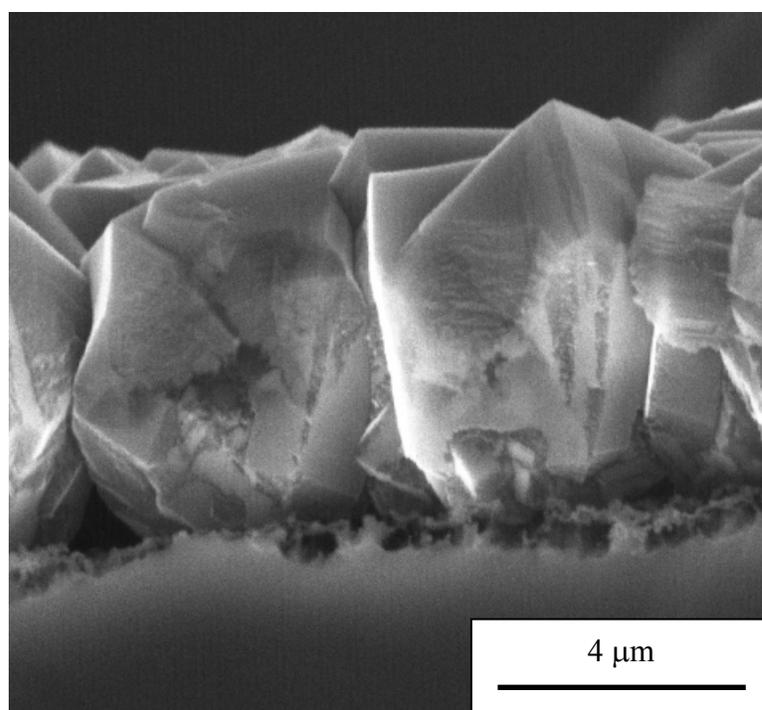


Figura 12. Micrografías de SEM de la sección transversal de la película de diamante crecida durante 160 minutos de tiempo de operación

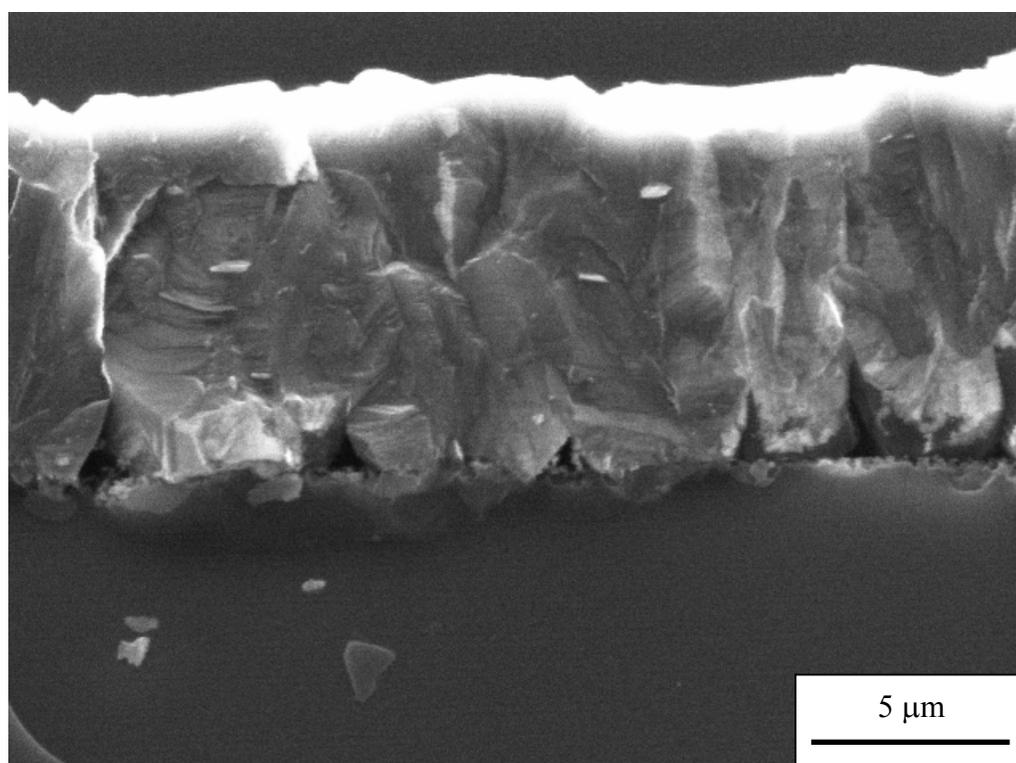


Figura 13. Micrografía de SEM de la sección transversal de la película de diamante crecida durante 260 minutos de tiempo de operación

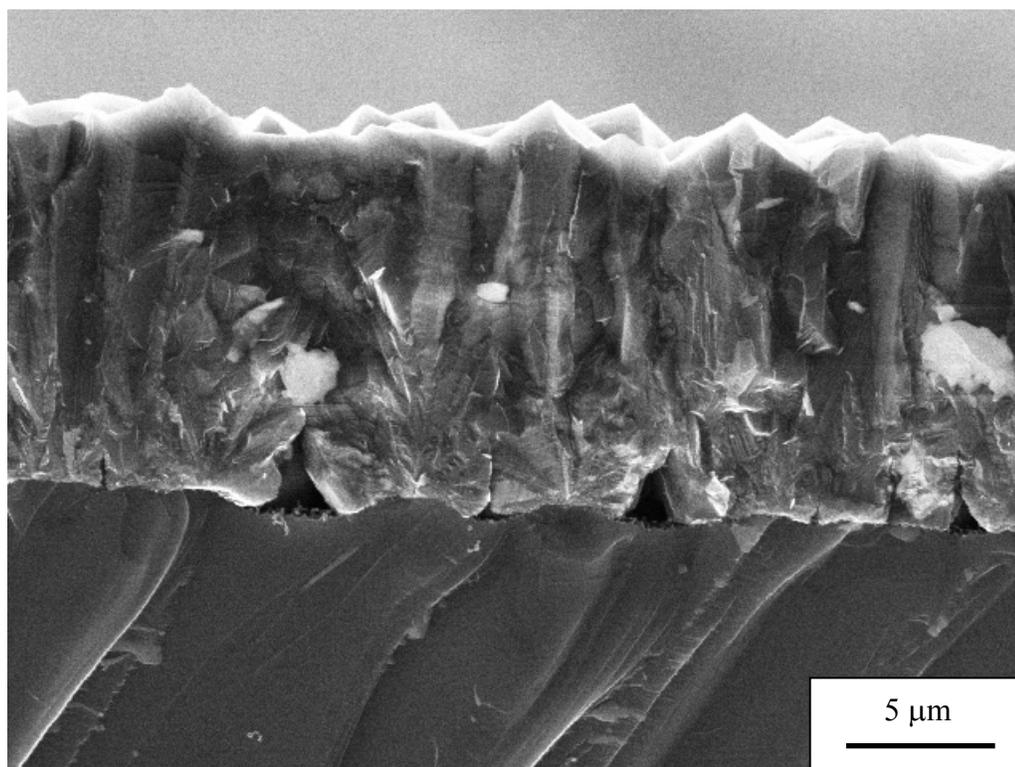


Figura 14. Micrografía de SEM de la sección transversal de la película de diamante crecida durante 360 minutos de tiempo de operación.

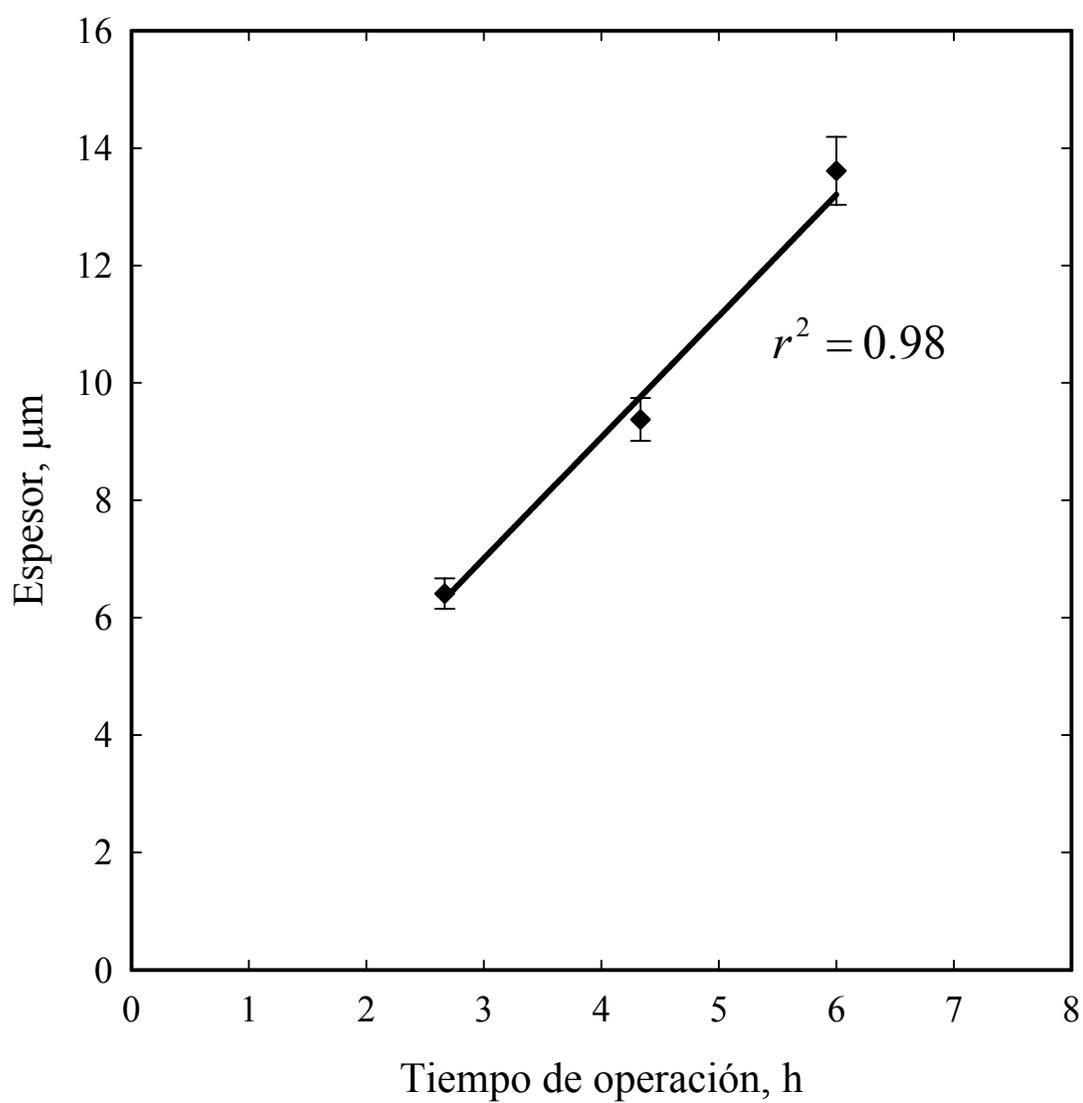


Figura 15. Gráfica del espesor de la película de diamante contra tiempo de operación

4.2.3. Comparación con Datos Experimentales de Rapidez de Crecimiento

La Figura 19 muestra la malla computacional utilizada para representar el reactor HFCVD del CCMC (ver Figura 4). Por simplicidad, sólo se consideró la parte final de la cámara de reacción ya que es ahí donde se llevan a cabo los fenómenos más representativos del proceso.

A partir de las condiciones experimentales mostradas en la Tabla VI se obtuvieron los parámetros de entrada del modelo para simular el reactor HFCVD del CCMC. El objetivo de esta simulación fue predecir la rapidez de crecimiento de película a lo largo de la superficie del sustrato. Una vez que la simulación alcanzó el régimen estacionario, la rapidez de crecimiento de película se calculó a partir de la Ecuación (35).

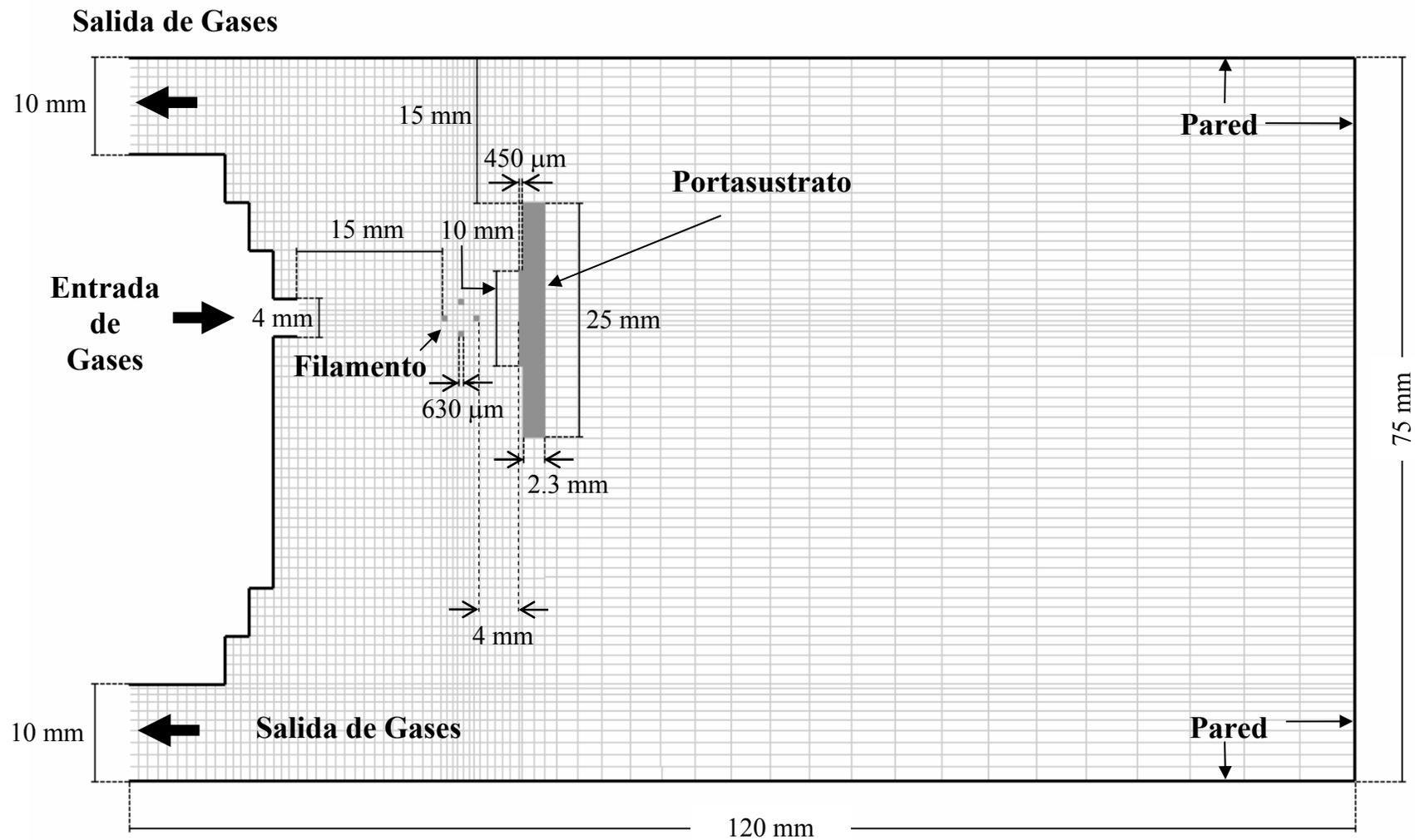


Figura 16. Malla computacional utilizada para representar el reactor HFCVD del CCMC de la Figura 4

En la Figura 17 se muestra la rapidez de crecimiento de película sobre la superficie del sustrato. Se observa que ésta es casi homogénea a lo largo del sustrato con un valor promedio de $2.75 \mu\text{m/h}$, mientras que el obtenido experimentalmente fue igual a $2.0 \mu\text{m/h}$. Por lo tanto, el modelo desarrollado reproduce razonablemente la rapidez de crecimiento de película en el reactor HFCVD del CCMC.

4.2.4. Resumen

Se validó el modelo computacional mediante la comparación de sus predicciones con mediciones de temperatura del gas y concentración de radicales CH_3 en la fase gaseosa reportadas en la literatura por Wahl et al. [3, 16]; y con datos experimentales de rapidez de crecimiento obtenidos en un reactor típico HFCVD de laboratorio.

Los perfiles de temperatura del gas y radicales CH_3 calculados para el reactor de Wahl et al. [3, 16] sobreestimaron ligeramente los datos experimentales reportados en la literatura; sin embargo, la tendencia global de las mediciones fue reproducida por el modelo. El modelo fue capaz de predecir el valor máximo de concentración de radicales CH_3 a una distancia de 2 mm de la superficie del filamento.

Asimismo, se hizo una predicción razonable de la rapidez de crecimiento de película de diamante en el reactor del CCMC-UNAM.

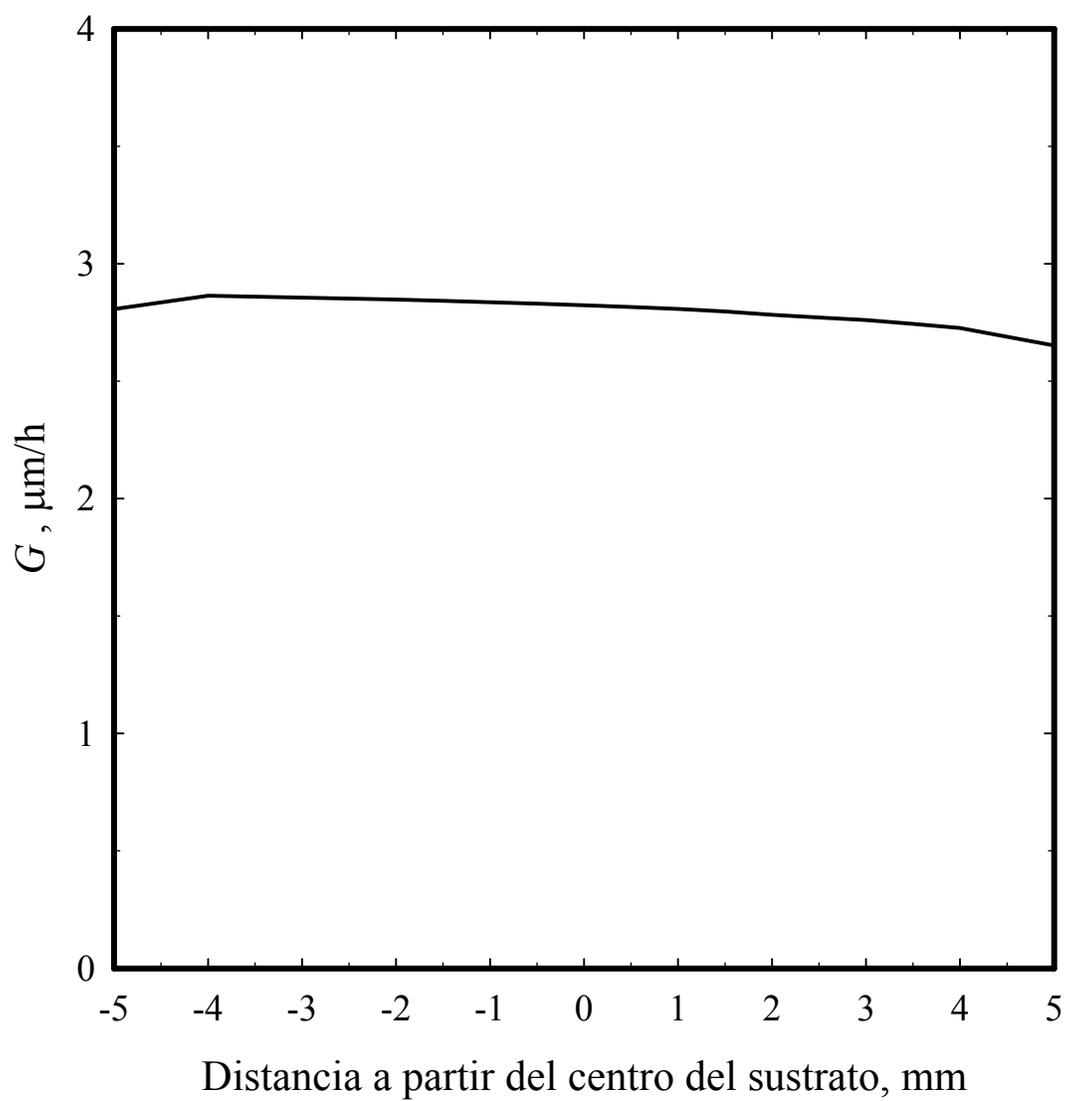


Figura 17. Rapidez de crecimiento de película calculada a lo largo de la superficie del sustrato para el reactor HFCVD del CCMC

4.3. Análisis del Reactor HFCVD de Wahl

Una vez validado el modelo computacional, en esta sección se analiza el comportamiento del reactor de Wahl [17] en términos de las siguientes variables de respuesta:

- Temperatura del gas
- Concentración de radicales CH_3
- Concentración del radical H

La distribución de temperatura del gas dentro de la cámara de reacción se muestra en la Figura 18. Se aprecia que los efectos bidimensionales en la transferencia de calor son importantes ya que se observan gradientes de temperatura en las direcciones x e y . Además de afectar la transferencia de calor, estos gradientes se consideran responsables del transporte de masa debido al efecto Soret; es decir, el transporte molecular de masa causado por gradientes de temperatura en la fase gaseosa [19].

La Figura 19 muestra los perfiles de fracción mol calculados de las especies participantes en el modelo. Se observa que las especies H_2 , H, CH_4 y CH_3 son los principales componentes de la mezcla gaseosa. Por otro lado, las especies C_2 se encuentran muy diluidas en la mezcla gaseosa. Este comportamiento fue explicado por Kondoh et al. [8]. Los autores propusieron que la difusión rápida del radical H en la fase gaseosa suprime la formación de especies C_2 a través de reacciones en cadena del radical H.

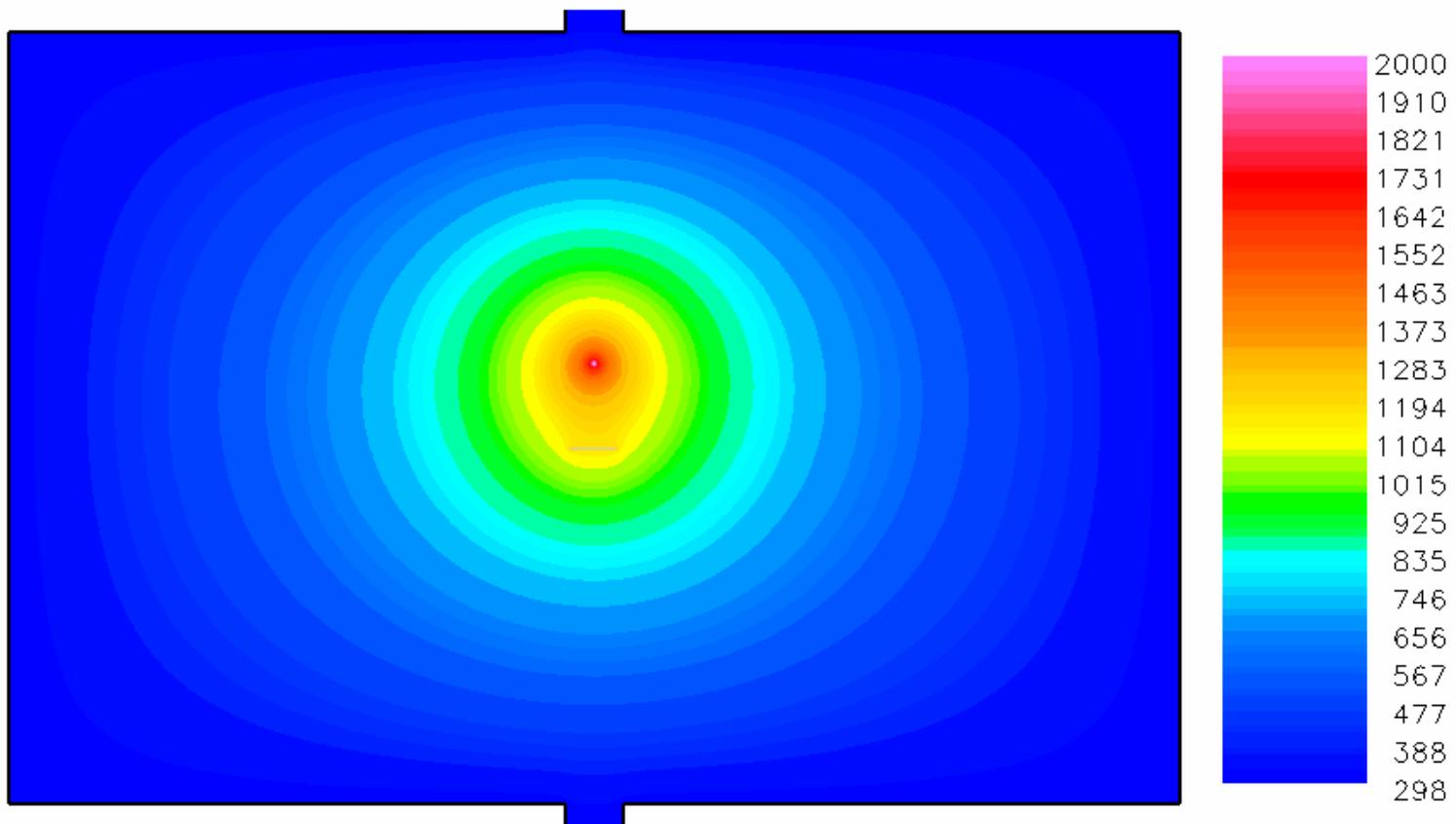


Figura 18. Contornos de temperatura del gas calculados dentro del reactor de Wahl [17].
Valores en Kelvins

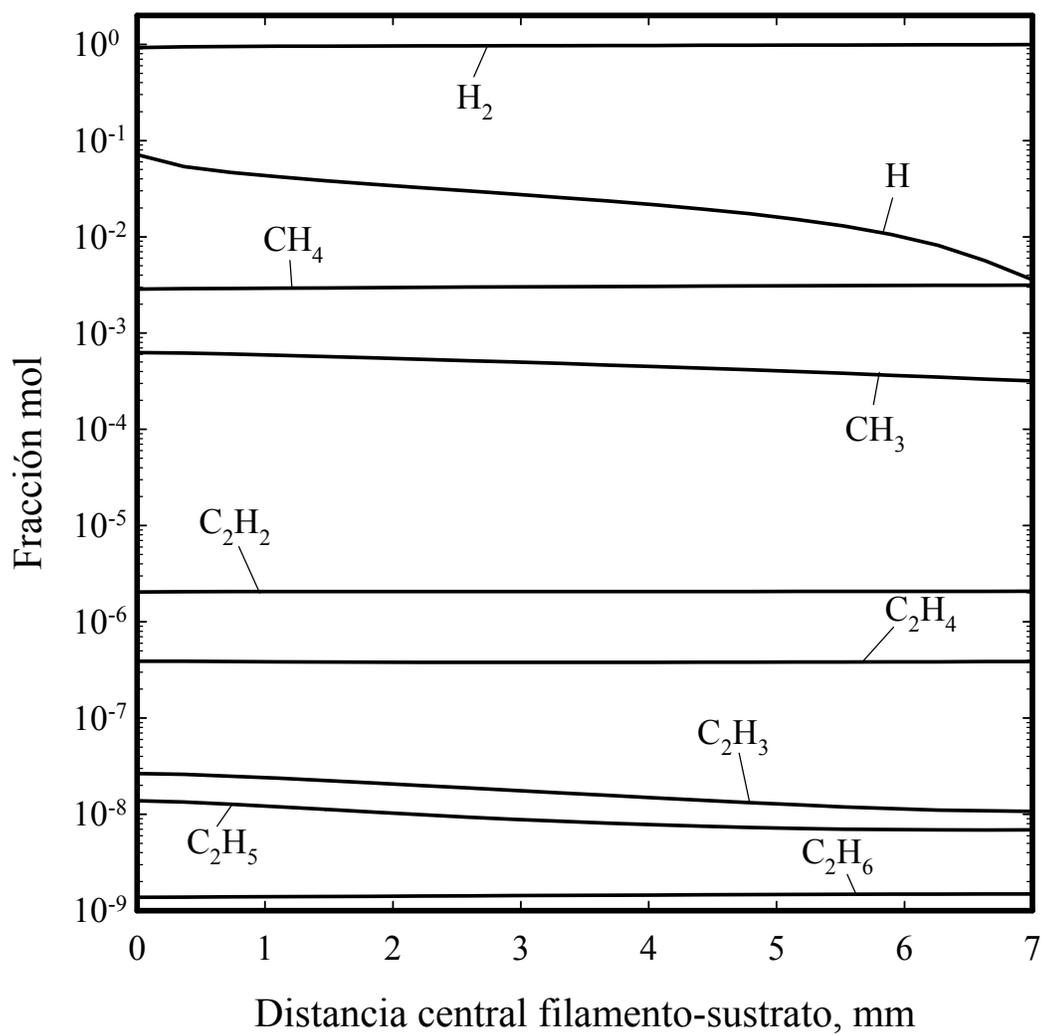


Figura 19. Predicción de los perfiles de concentración de las especies gaseosas a lo largo de la distancia central filamento-sustrato en el reactor de Wahl [17]

La Figura 20 muestra los contornos de concentración de radicales CH_3 dentro de la cámara de reacción. Se aprecia la importancia de los efectos bidimensionales en la transferencia de masa debido a que se observan gradientes de concentración pronunciados en las direcciones x e y . El valor de concentración máximo de radicales CH_3 mostrado en la Figura 9 se representa en la Figura 20 por el área rosa justo debajo del filamento. Se aprecia el efecto de la condición de frontera que representa el consumo de radicales CH_3 sobre la distribución de radicales CH_3 ya que la concentración de dicho radical por encima del sustrato es significativamente más baja que el valor máximo calculado en el reactor.

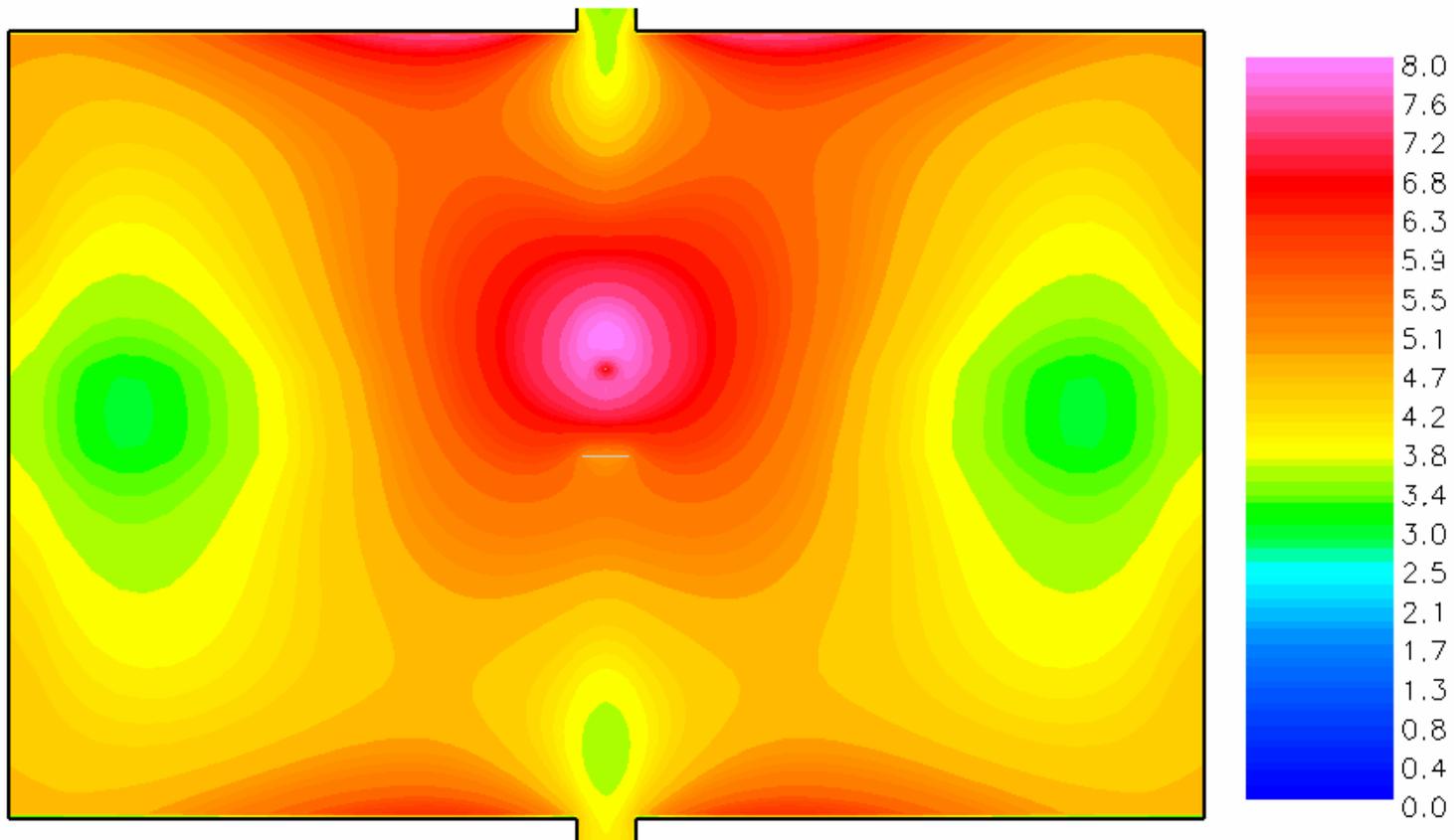


Figura 20. Contornos de concentración de radicales CH₃ calculados dentro del reactor de Wahl [17].
Valores en 10¹³ radicales/cm³

En la Figura 21 se muestran los contornos de concentración del radical H dentro de la cámara de reacción. En la vecindad del filamento, se encuentra la zona de concentración del radical H más alta correspondiente a su producción en la superficie del filamento. Se observa una distribución radial del radical H a partir del filamento. Goodwin y Gavillet [4] y Connell et al. [24] han demostrado que la difusión molecular del radical H es el mecanismo principal de transporte en el sistema HFCVD y que la recombinación del radical H en la fase gaseosa no afecta la distribución de éste en la cámara de reacción. Por lo tanto, la distribución del radical H obtenida es resultado de la difusión molecular radial del radical H en la mezcla gaseosa. En el área por encima del sustrato, se observa una disminución considerable de la concentración del radical H producida por la recombinación del radical H en la superficie del sustrato.

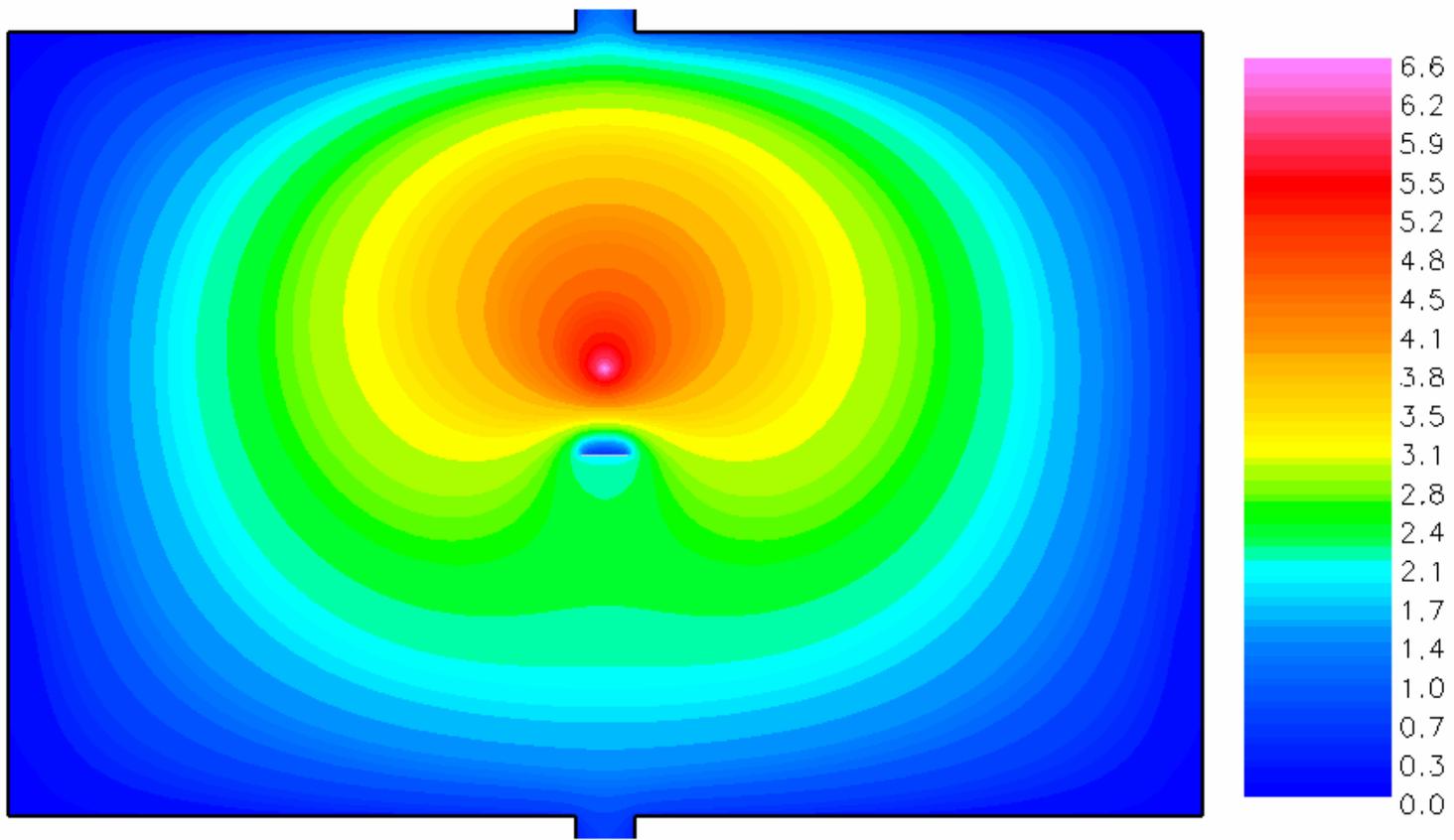


Figura 21. Contornos de concentración del radical H calculados dentro del reactor de Wahl [17].
Valores en términos de 10^{15} radicales/cm³

4.4. Estudio Paramétrico del Reactor HFCVD de Wahl

El estudio paramétrico consistió en estudiar el efecto de incrementar el número de filamentos sobre las variables de respuesta, i.e. temperatura del gas, concentración de radicales CH_3 y H y rapidez de crecimiento de película. Para llevar a cabo lo anterior, se simuló la cámara de reacción del Wahl [17] con tres y cinco filamentos colocados en línea y separados 0.75 mm entre sí. El resto de las condiciones son las reportadas en la Tabla VII. Los resultados de las simulaciones de ambas configuraciones se compararon con los obtenidos para la configuración de un solo filamento.

4.4.1. Temperatura del Gas

La Figura 22 muestra los contornos de temperatura del gas para las configuraciones de uno y tres filamentos. Se observa que en la configuración de tres filamentos la zona más caliente, representada por el rojo en la escala de colores, ocupa un área mayor que aquella ocupada en la configuración de un filamento. Por otro lado, los contornos de temperatura del gas en la vecindad del sustrato son más homogéneos y de magnitud mayor en la configuración de tres filamentos. En la Figura 23 se muestran los contornos de temperatura del gas para las configuraciones de uno y cinco filamentos. Se observa que la zona caliente (color rojo) en la configuración de cinco filamentos ocupa un área mayor que la ocupada en los casos de uno y tres filamentos. En resumen, al incrementar el número de filamentos, la temperatura del gas aumenta en la región sustrato-filamento y es más homogénea en la vecindad del sustrato.

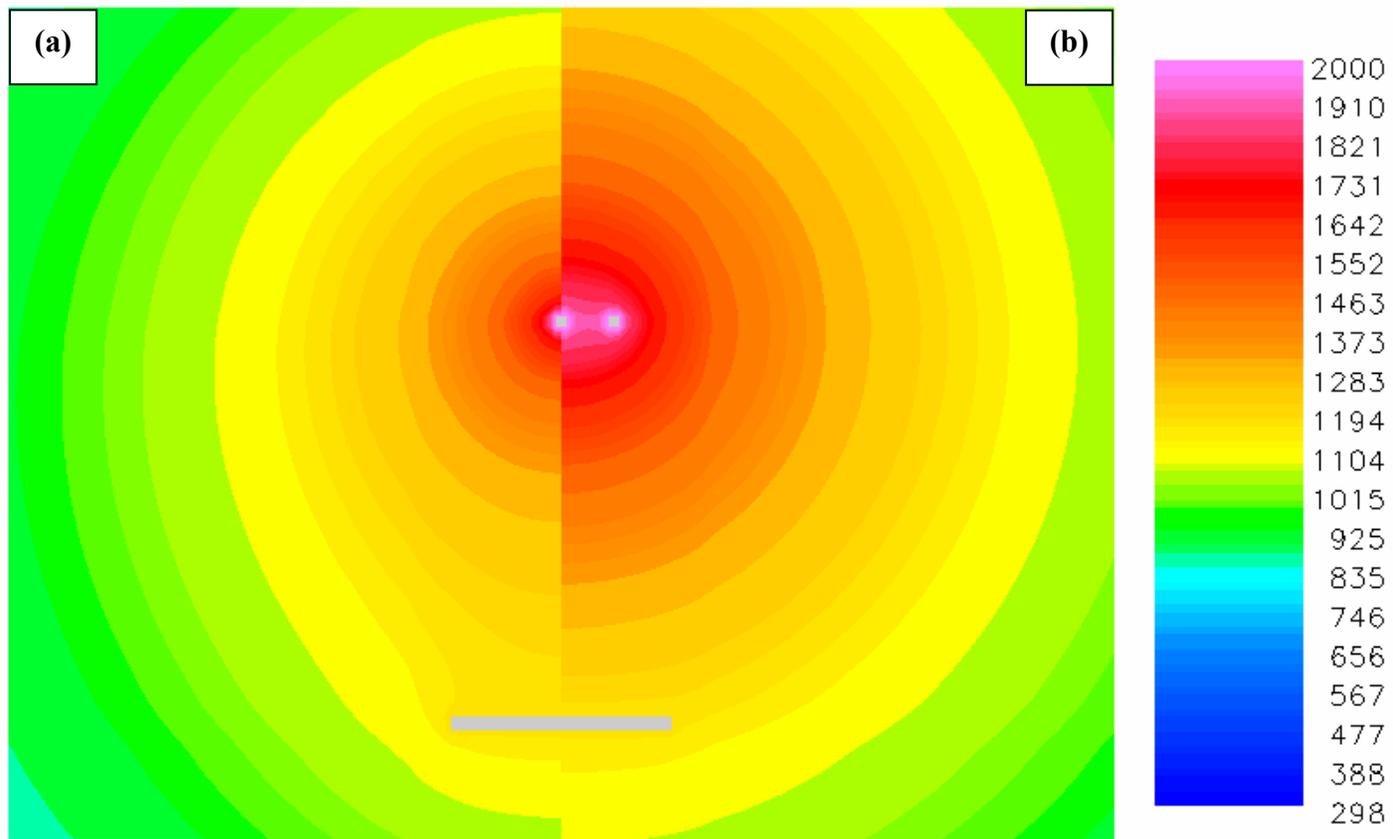


Figura 22. Contornos de temperatura del gas para configuraciones de (a) un filamento y (b) tres filamentos.
Valores en Kelvins

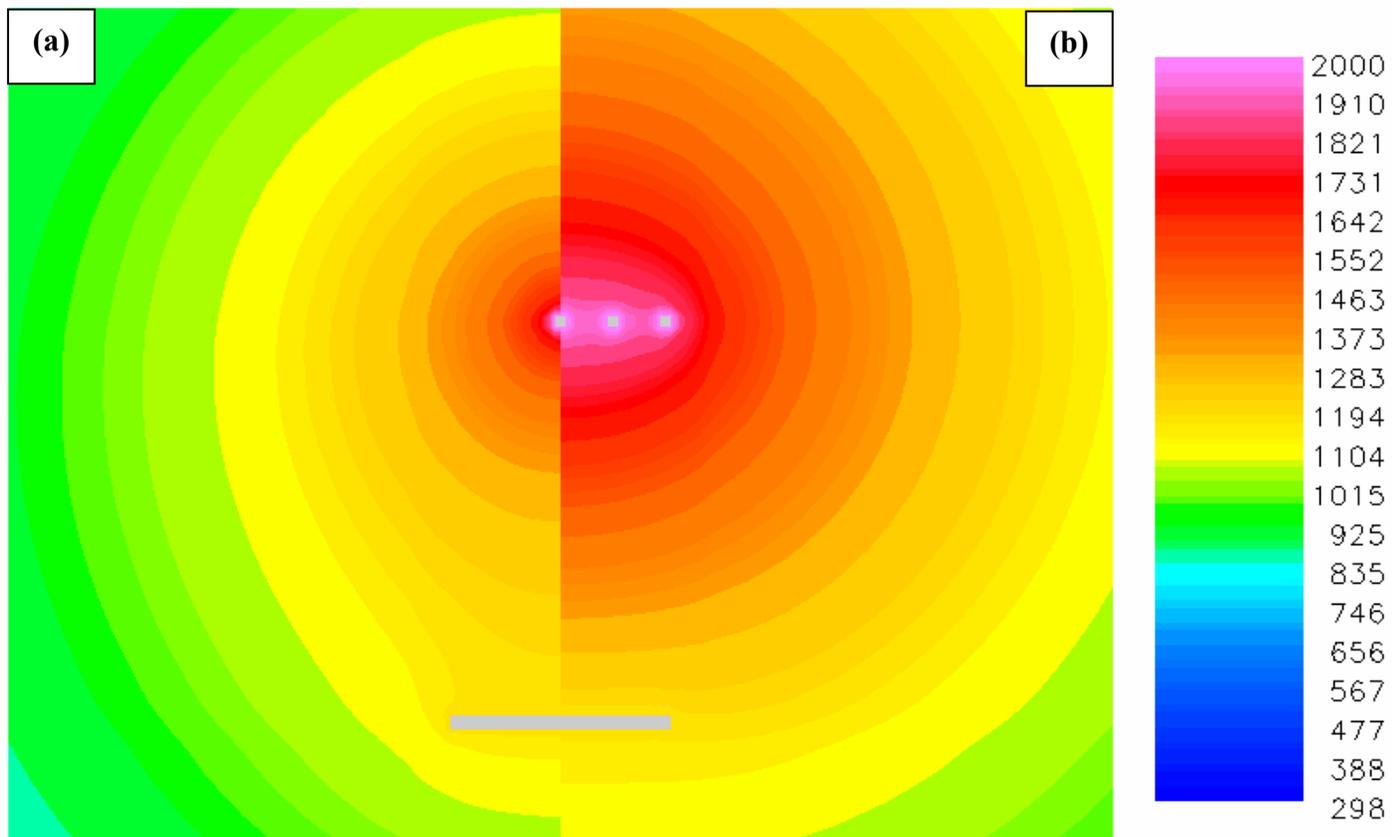


Figura 23. Contornos de temperatura del gas para configuraciones de (a) un filamento y (b) cinco filamentos.
Valores en Kelvins

En principio, estos resultados sugieren que el crecimiento de la película debe incrementarse y ser más homogéneo al incrementarse el número de filamentos en la cámara de reacción.

La Figura 24 muestra los perfiles de temperatura del gas calculados a lo largo de la distancia central filamento-sustrato para las tres configuraciones de filamentos. Esta gráfica se obtuvo a partir de las Figuras 22 y 23. El perfil correspondiente a la configuración de un filamento presenta los gradientes más pronunciados en la vecindad del filamento. Para la configuración de tres filamentos, la temperatura del gas aumenta en todo el intervalo. Por último, el perfil de temperatura del gas correspondiente a cinco filamentos se aproxima a una línea recta.

El perfil de temperatura del gas para la configuración de cinco filamentos tiende a ser lineal debido a que este arreglo de filamentos se asemeja a una placa caliente paralela al sustrato. De esta manera, en el área comprendida entre el filamento y el sustrato, los gradientes de temperatura del gas en la dirección x son despreciables en comparación con aquellos en la dirección y . Por lo tanto, la transferencia de calor se lleva a cabo en una sola dirección y con un gradiente constante. Es de interés hacer notar que la tendencia lineal mostrada por el perfil de temperatura del gas mostrado en la Figura 24 para las configuraciones de tres y cinco filamentos se presenta en varios modelos unidimensionales [4, 10, 11] reportados en la literatura. Esto indica que al incrementarse el número de filamentos en el presente modelo, el perfil de temperatura del gas calculado será más parecido al obtenido por modelos unidimensionales. Sin embargo, esta similitud entre los modelos unidimensionales y bidimensionales sólo es válida para la temperatura del gas.

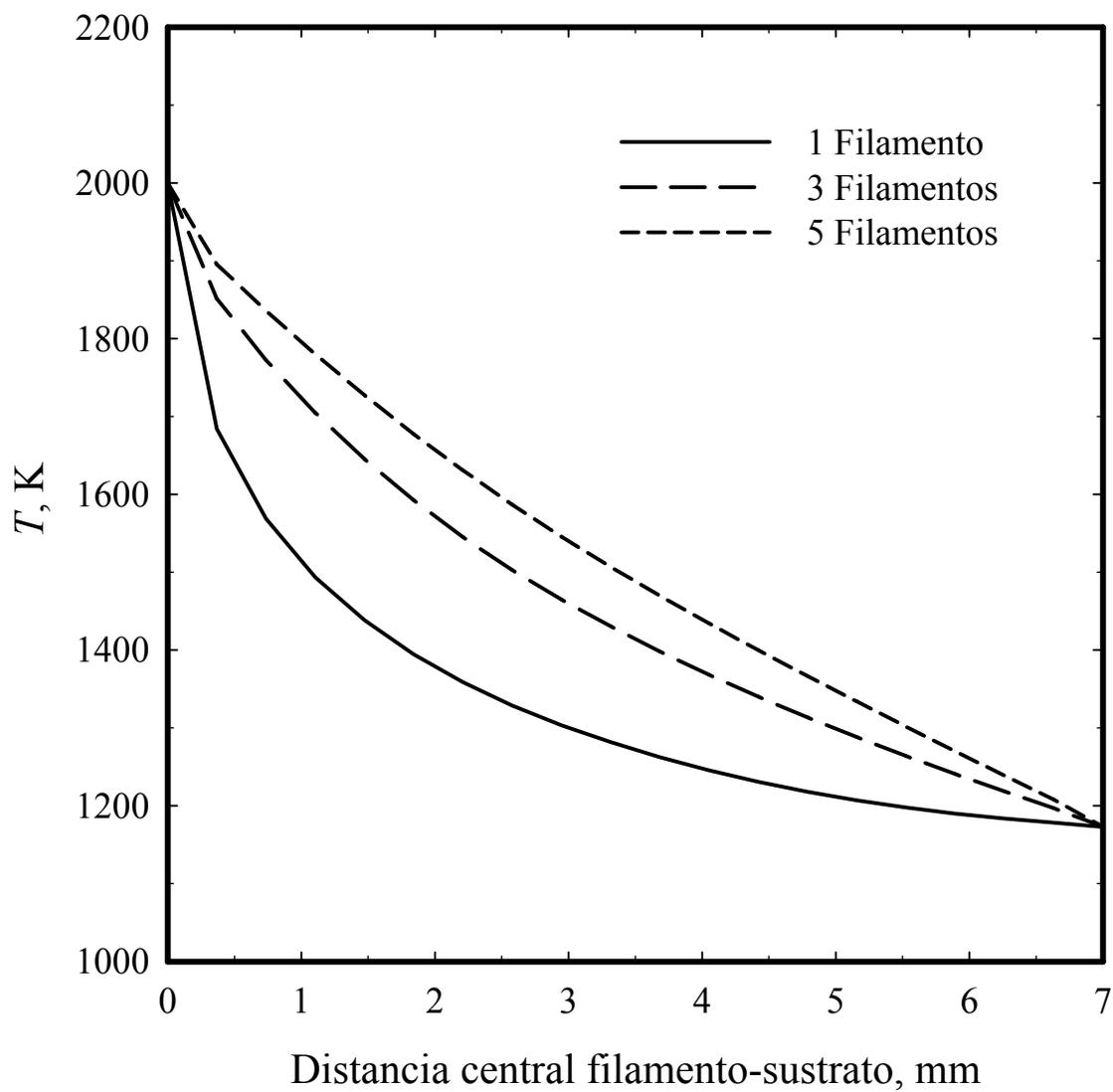


Figura 24. Comparación de los perfiles de temperatura del gas calculados a lo largo de la distancia central filamento-sustrato

4.4.2. Concentración de Radicales CH_3

En la Figura 25 se muestran los contornos de concentración de radicales CH_3 para las configuraciones de uno y tres filamentos. Se observa que la concentración de radicales CH_3 aumenta en toda la región comprendida entre el filamento y el sustrato. En ambas gráficas se aprecian las zonas de concentración máxima de radicales CH_3 por encima y por debajo del filamento. En la configuración de tres filamentos la zona de máxima concentración ocupa un área mayor. Por otro lado, se observa el efecto de la condición de frontera que representa el consumo de radicales CH_3 sobre la distribución de radicales CH_3 ya que la concentración de dicho radical por encima del sustrato es significativamente más baja que el valor máximo calculado en el reactor para ambas configuraciones.

La Figura 26 muestra los contornos de concentración de radicales CH_3 para las configuraciones de uno y cinco filamentos. La distribución de radicales CH_3 obtenida con cinco filamentos es considerablemente mayor que la que resulta de un solo filamento. En el caso de cinco filamentos, las zonas de alta concentración (color rojo) ocupan un área mayor que aquellas de alta concentración (color verde) en la configuración de un filamento.

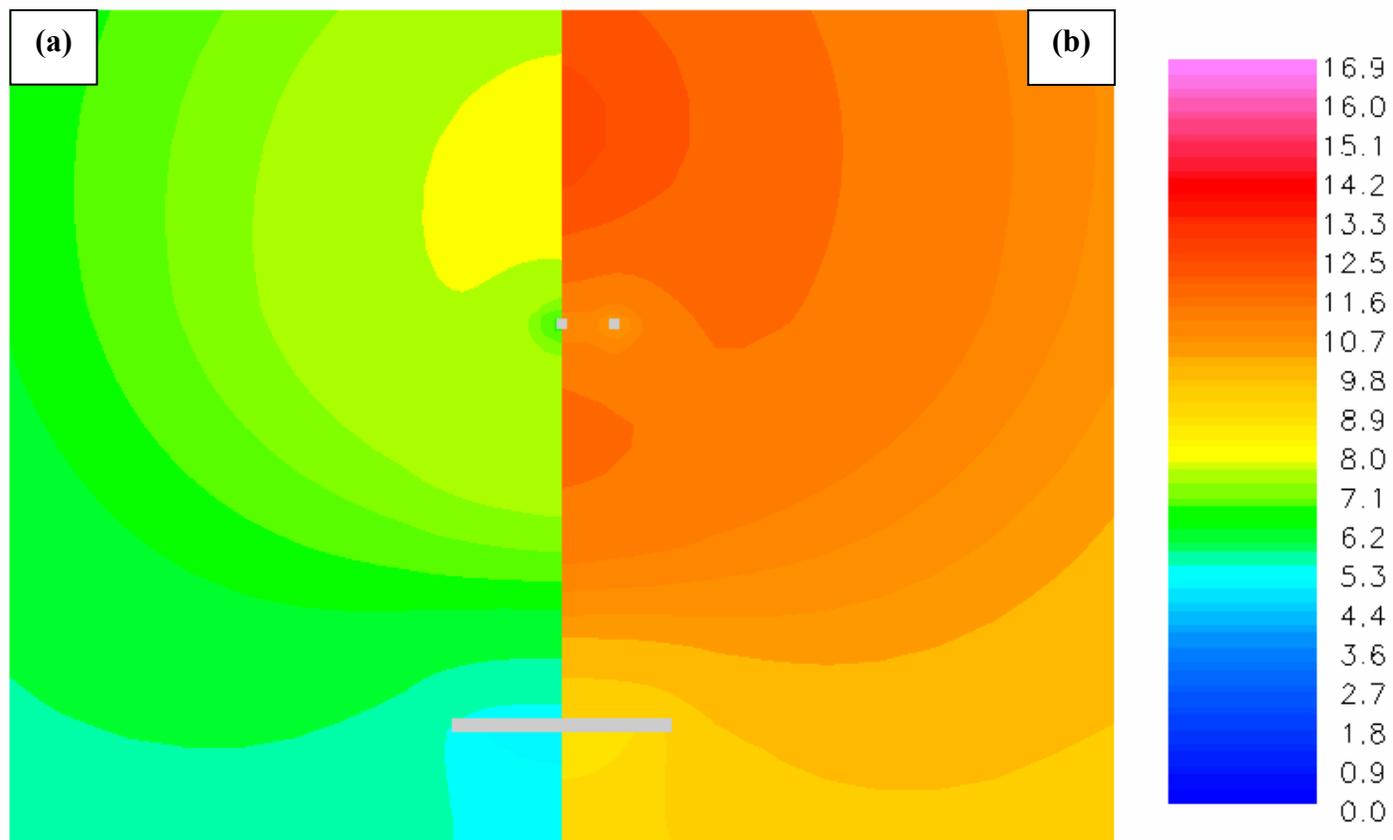


Figura 25. Contornos de concentración de radicales CH_3 para configuraciones de (a) un filamento y (b) tres filamentos. Valores en 10^{15} radicales/cm³

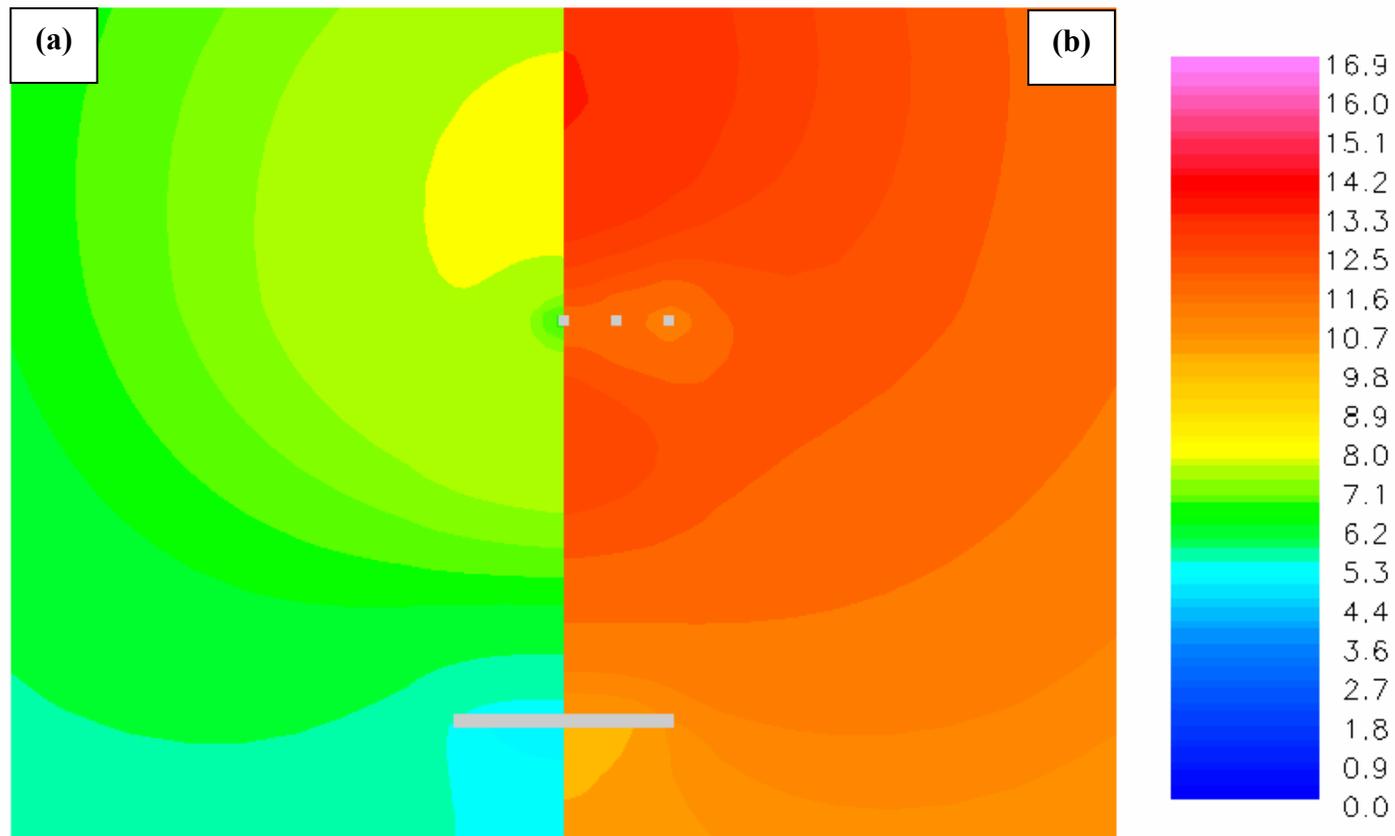


Figura 26. Contornos de concentración de radicales CH_3 para las configuraciones de (a) uno filamento y (b) cinco filamentos.
Valores en 10^{13} radicales/cm³

La Figura 27 muestra los perfiles de concentración de radicales CH_3 a lo largo de la distancia central filamento-sustrato para las tres configuraciones. Esta gráfica se obtuvo a partir de los valores reportados en las Figuras 25 y 26 y es de interés ya que típicamente a lo largo de esta distancia se mide experimentalmente la composición de la fase gaseosa la cual posteriormente es utilizada para validar los modelos computacionales; tal fue el procedimiento que se discutió en la Figura 9.

La Figura 27 muestra que los valores de concentración de radicales CH_3 aumentan a lo largo de la distancia central filamento-sustrato al incrementarse el número de filamentos. Es de interés hacer notar que el máximo en el valor de concentración de radicales CH_3 se presenta en las tres curvas de la Figura 27. Sin embargo, la posición de este máximo se desplaza gradualmente en dirección del sustrato (es decir, hacia la derecha de la Figura 27) a medida que el número de filamentos se incrementa.

Este comportamiento se explica en razón de que, al aumentar el área de alta temperatura alrededor de los filamentos (ver Figuras 22 y 23), el transporte molecular térmico de radicales CH_3 hacia las zonas frías del reactor se favorece de acuerdo al efecto Soret discutido anteriormente. Es decir, los radicales CH_3 se difunden con mayor rapidez desde la zona central del reactor hacia las paredes del mismo.

El aumento en la concentración de radicales CH_3 al incrementarse el número de filamentos es el resultado directo de aumentar el área de contacto del filamento con el gas. Lo anterior promueve que más H_2 sea dissociado y por lo tanto que se genere un mayor número de

radicales H, los cuales reaccionan con el CH₄ produciendo más CH₃ de acuerdo con las reacciones de la Tabla IV.

En la Figura 27 se observa que cuando el número de filamentos se incrementa de uno a tres, la concentración de radicales CH₃ aumenta en aproximadamente 0.4×10^{13} radicales/cm³; mientras que cuando el número de filamentos se incrementa de tres a cinco, la concentración de CH₃ aumenta en aproximadamente 0.1×10^{13} radicales/cm³ a lo largo de la longitud central filamento-sustrato.

Este incremento desigual en el número de radicales CH₃ al aumentar consecutivamente dos filamentos en el reactor indica que la relación de estas dos variables no obedece a un comportamiento lineal entre sí. Dicho comportamiento es el resultado de los efectos bidimensionales que se presentan en el área inmediata entre los filamentos y el sustrato, los cuales claramente se manifiestan en los contornos de concentración de radicales CH₃ en las Figuras 25 y 26.

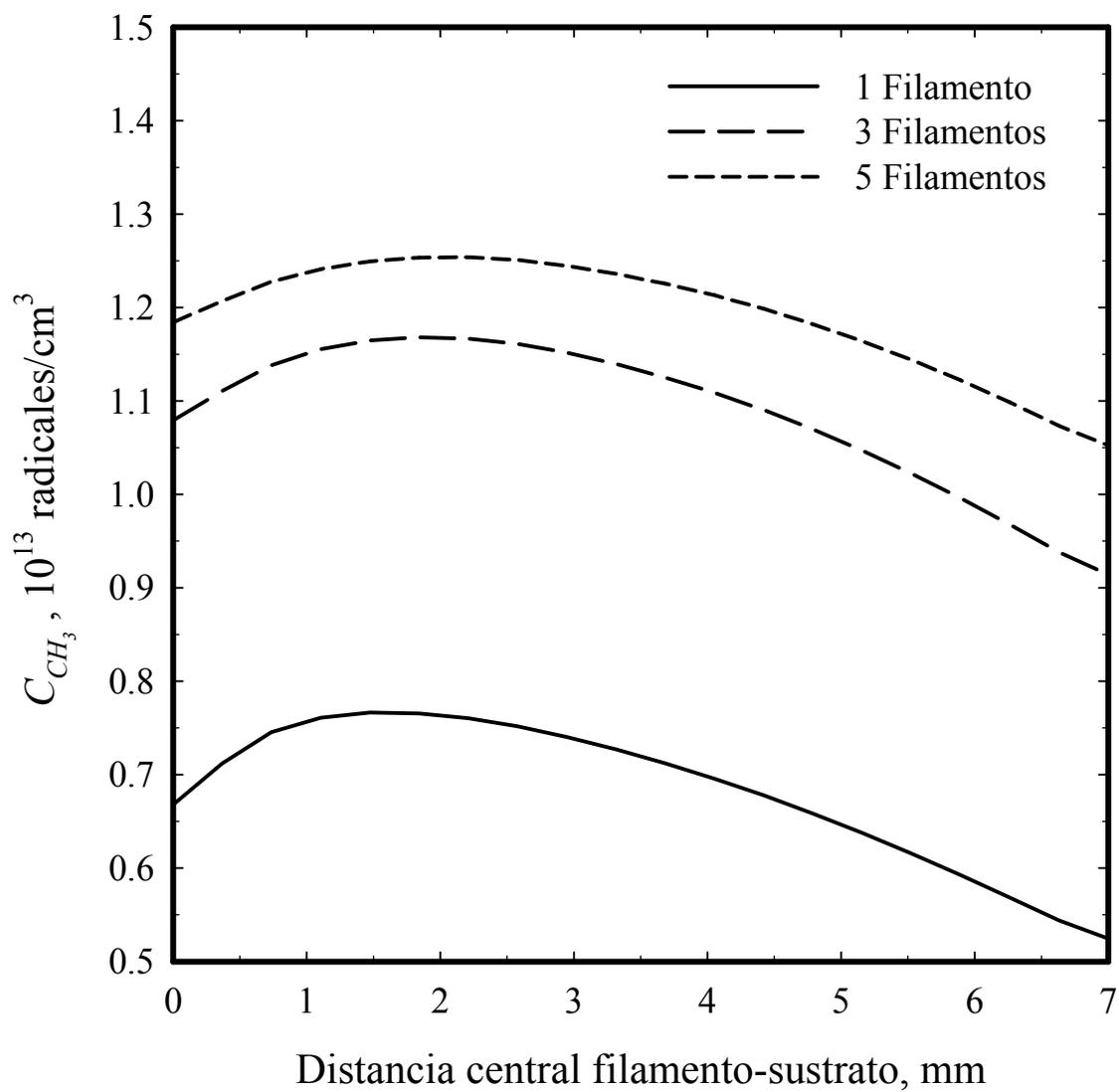


Figura 27. Comparación de los perfiles de concentración de radicales CH_3 calculados a lo largo de la distancia central filamento-sustrato

4.4.3. Concentración del Radical H

La Figura 28 muestra los contornos de concentración del radical H para las configuraciones de uno y tres filamentos. En la configuración de tres filamentos, la zona de concentración alta alrededor de los filamentos muestra un aumento en comparación con la configuración de un solo filamento. Caso contrario ocurre para la zona de concentración baja en la vecindad del sustrato, la cual disminuye en la configuración de tres filamentos. Lo anterior se debe al incremento en la concentración del radical H en la cámara de reacción. En la Figura 29 se muestran los contornos de concentración del radical H para las configuraciones de uno y cinco filamentos. El comportamiento es similar al mostrado en la Figura 28. En esta gráfica, la zona de concentración alta del radical H ocupa un área mayor que las ocupadas en las gráficas para uno y tres filamentos. Similarmente, la zona de concentración baja en la vecindad del filamento es reducida.

La Figura 30 muestra los perfiles de perfiles de concentración del radical H a lo largo de la distancia central filamento-sustrato para las tres configuraciones. Se observa un cambio en la curvatura de los perfiles al cambiar la configuración de un filamento a tres y cinco filamentos. Este comportamiento puede ser el resultado de la difusión térmica del radical H. En este caso, el radical H se transporta térmicamente de zonas frías hacia zonas calientes; es decir, el flux térmico del radical H apunta a la zona de los filamentos. La diferencia en la curvatura en las configuraciones de tres y cinco filamentos puede ser causada por el área más grande de alta temperatura presentada por la configuración de cinco filamentos.

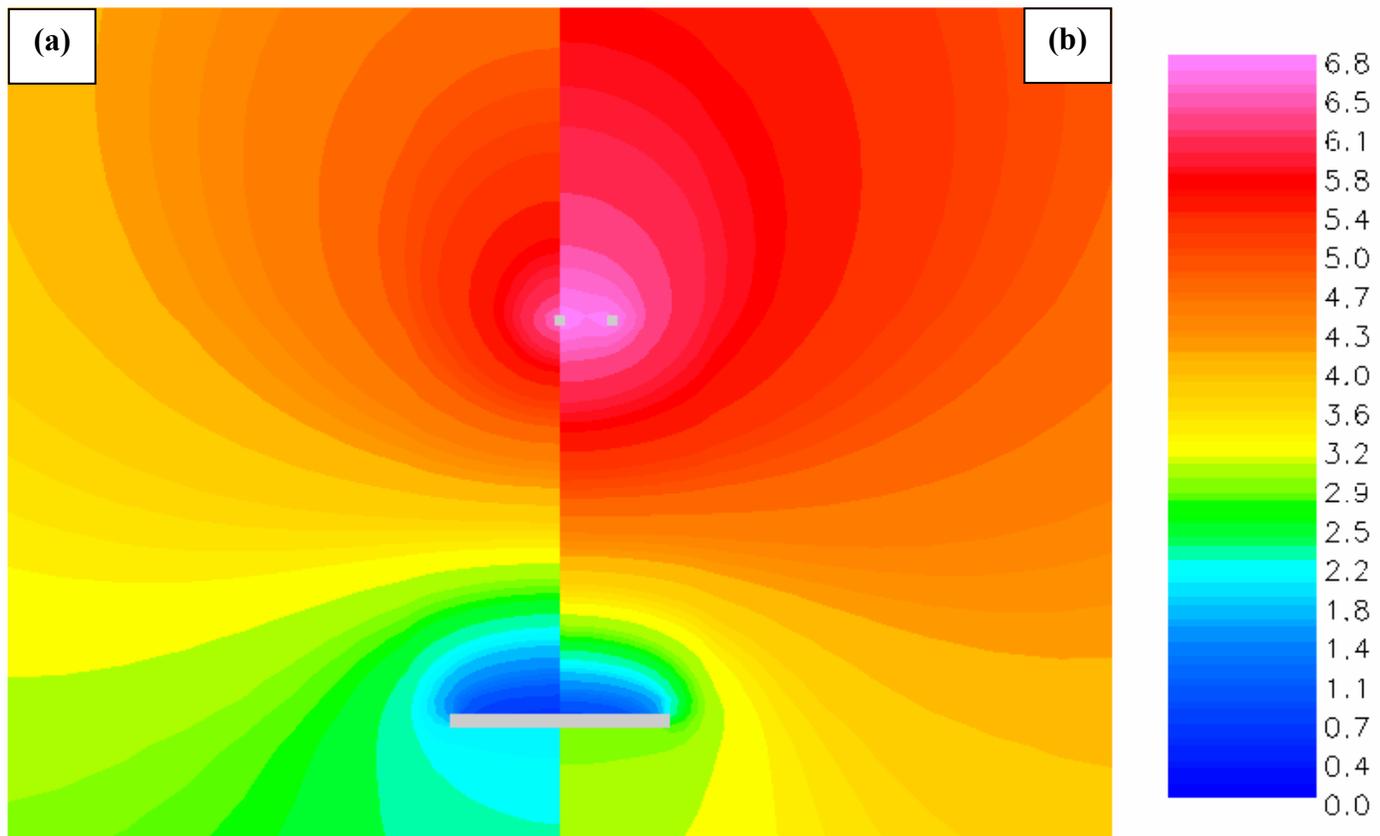


Figura 28. Contornos de concentración del radical H para configuraciones de (a) un filamento y (b) tres filamentos.
Valores en 10^{15} radicales/cm³

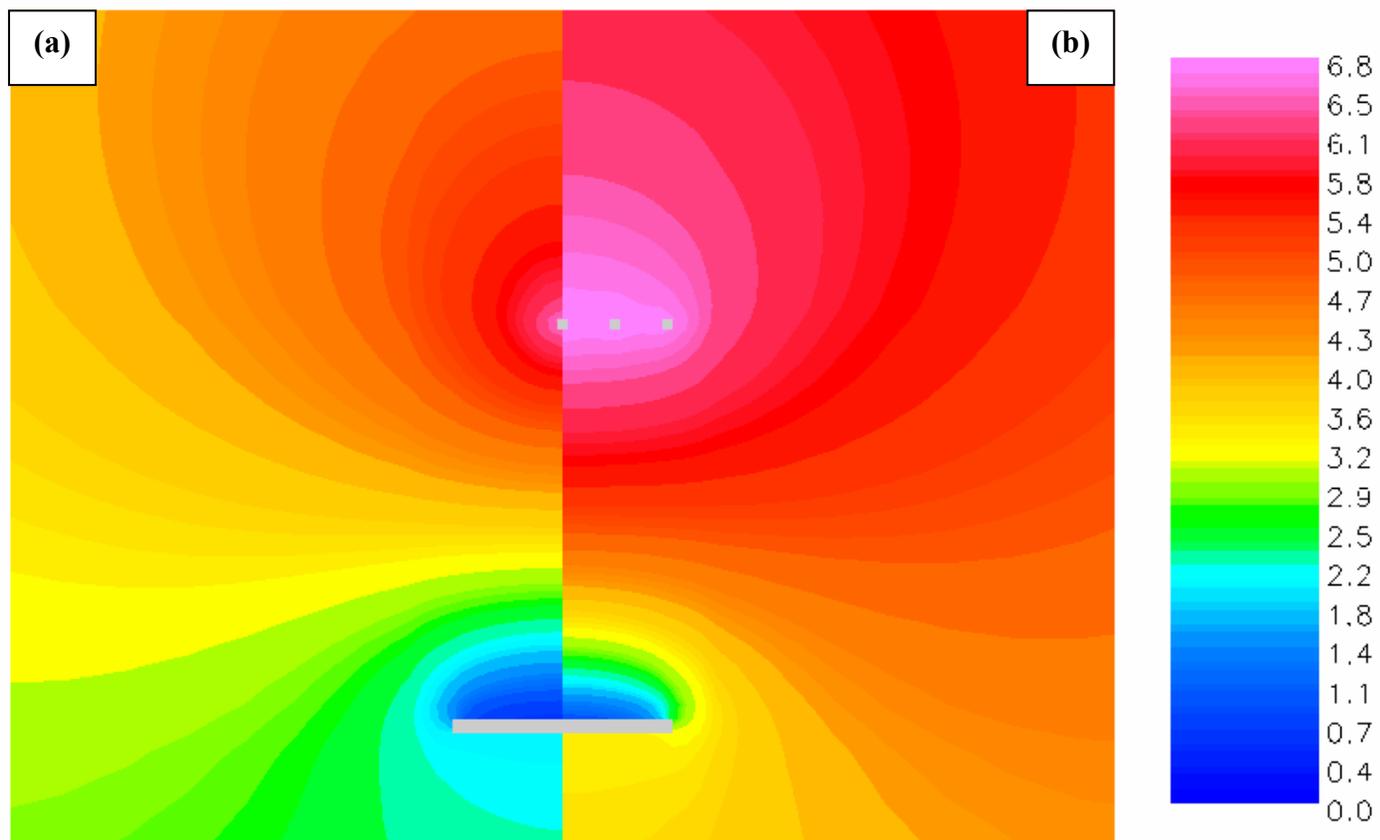


Figura 29. Contornos de concentración del radical H para configuraciones de (a) un filamento y (b) cinco filamentos.
Valores en 10^{15} radicales/cm³

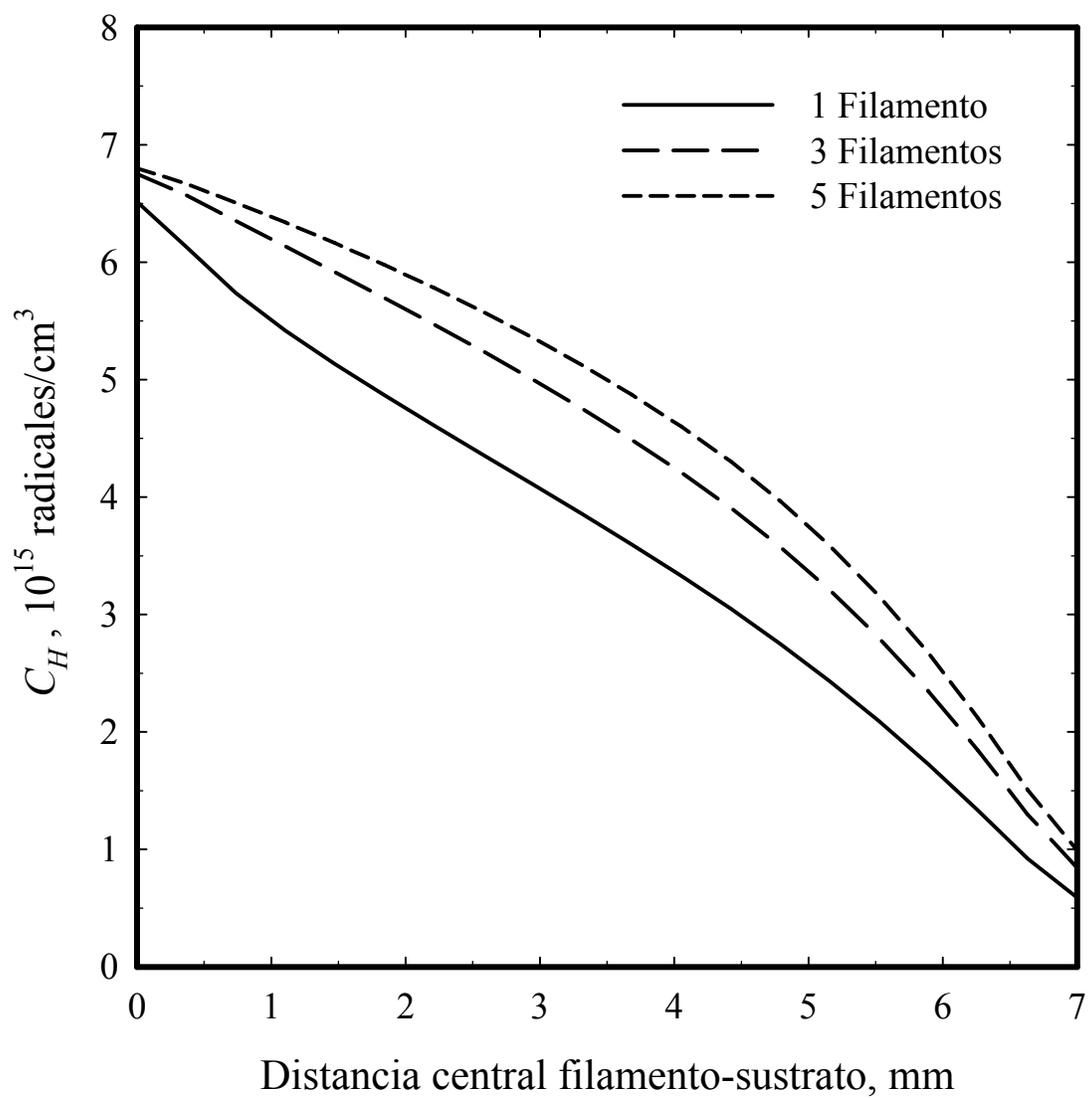


Figura 30. Comparación de los perfiles de concentración del radical H calculados a lo largo de la distancia central filamento-sustrato. Valores en 10^{15} radicales/cm³

4.4.4. Rapidez de Crecimiento de la Película de Diamante

A partir de la Ecuación (35) se calculó la rapidez de crecimiento de la película de diamante para las tres configuraciones propuestas. En la Figura 31 se muestran los perfiles de rapidez de crecimiento calculados a lo largo de la superficie del sustrato para las tres configuraciones. El valor de G muestra un mínimo en el centro del sustrato y aumenta hacia los bordes del sustrato para los tres casos. Este comportamiento se debe a la presencia de gradientes de concentración de radicales tanto CH_3 como H en la dirección paralela a la superficie del sustrato. Estos gradientes son generados por el consumo de ambos radicales en la superficie de deposición. En las Figuras 25 y 26 se aprecia que la zona de más baja concentración por encima del sustrato se encuentra en el centro de éste.

Se observa que al incrementar el número de filamentos la rapidez de crecimiento también se incrementa. Lo anterior se debe a que tanto la concentración de radicales CH_3 como de radicales H en la vecindad del sustrato aumenta al incrementarse el número de filamentos. La rapidez de crecimiento en el centro del sustrato se calculó en 5.7, 10.4 y 12.1 $\mu\text{m/h}$ cuando el número de filamentos es uno, tres y cinco, respectivamente.

Lo anterior demuestra que el modelo computacional desarrollado puede ser utilizado como una herramienta para diseñar y en el futuro optimizar el proceso de HFCVD para la fabricación de películas de diamante.

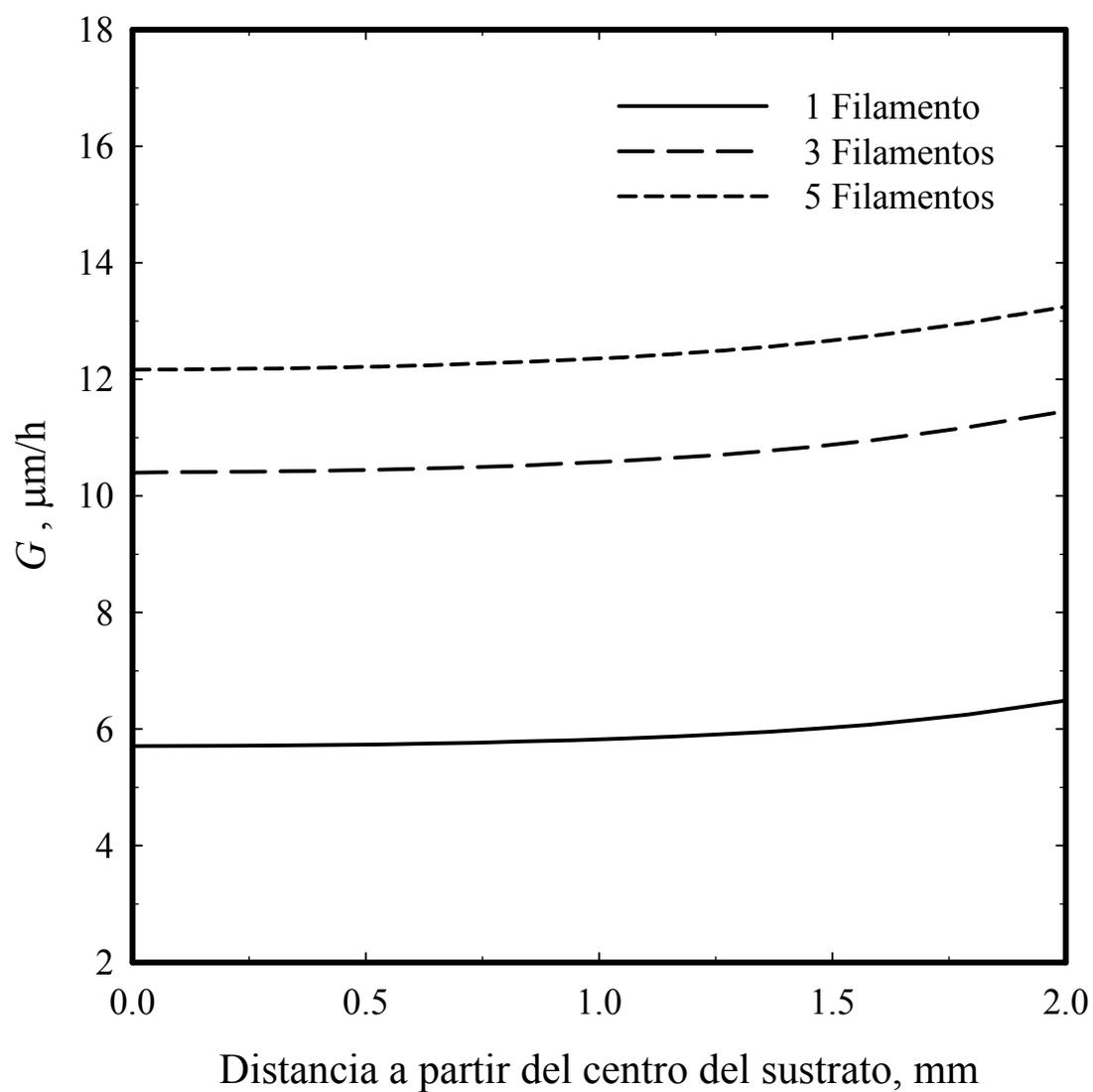


Figura 31. Comparación de los perfiles de rapidez de crecimiento de película a lo largo de la superficie del sustrato

4.5. Observaciones Generales sobre la Simulación del Proceso HFCVD

Durante la etapa de calibración del código computacional se llevaron a cabo un número considerable de pruebas con el fin de determinar los parámetros numéricos y físicos más apropiados para la simulación del proceso HFCVD. Una de estas pruebas, la relativa al análisis de la malla computacional, fue discutida en la sección 4.1.

En este apartado final se discuten brevemente los efectos de algunos parámetros numéricos y físicos adicionales sobre los resultados del modelo computacional. Este análisis se considera relevante ya que la selección inapropiada de dichos parámetros puede conducir a interpretaciones físicas equivocadas acerca del comportamiento del reactor HFCVD. Asimismo, dicho análisis puede ser la explicación de algunos resultados contrastantes reportados en la literatura.

En las primeras simulaciones se supuso que el reactor HFCVD de Wahl [17] podía representarse razonablemente por el volumen comprendido en la vecindad del filamento y el sustrato. La anterior hipótesis está basada en el hecho de que dicho volumen es considerablemente inferior al volumen total del reactor y, consecuentemente, el efecto de las paredes podría despreciarse en comparación con los fenómenos presentes en la fase gaseosa.

Los resultados obtenidos para la geometría reducida se compararon con los obtenidos considerando las dimensiones originales del reactor. Se encontraron diferencias significativas entre sí en los contornos de temperatura del gas y de concentración de radicales CH_3 y H . Estos resultados demostraron que las paredes del reactor juegan un papel importante y, por lo tanto, la simplificación de la geometría del reactor puede conducir a interpretaciones erróneas. A raíz de las anteriores observaciones, todos los cálculos reportados en este estudio se realizaron considerando las dimensiones originales del reactor de Wahl [17].

Por otro lado, se observó que la contribución del transporte convectivo (primer término del lado izquierdo en las Ecuaciones (1) a (4) de la Tabla II) es despreciable comparado con el resto de los términos en dichas ecuaciones. Lo anterior se demostró comparando los resultados del modelo con y sin los términos convectivos, no encontrándose diferencias sustanciales. Estos resultados son congruentes con los reportados por otros autores [4, 6, 11].

La selección de la condición frontera para la ecuación de continuidad del radical H (Ecuación (5) de la Tabla II) se encontró que afecta sustancialmente las predicciones del modelo computacional. Conell et al. [24] reportaron el uso de la condición frontera de flux cero para la ecuación de continuidad del radical H en las paredes del reactor. Por otro lado, Wolden y Gleason [9] y Chlids et al. [12] especificaron una concentración despreciable en las paredes del reactor. Mankelevich et al. [12-14] no mencionan explícitamente la condición frontera usada para el H radical en las paredes del reactor. En cálculos

preliminares se utilizó la condición frontera de flux cero ($n_H = 0$) en las paredes del reactor. Los resultados obtenidos mostraron un valor de concentración máximo del radical H en las paredes del reactor. Estos resultados no concuerdan con el proceso de recombinación del radical H en las superficies de la cámara, el cual se ha verificado experimentalmente [12]. Para resolver este problema, se modificó la condición de frontera considerando el consumo del radical H y la producción de H_2 en las paredes ($n_H = -2n_{H_2}$). En contraste, los resultados mostraron la presencia de un máximo de concentración del radical H en la vecindad del filamento. Estos resultados son los esperados ya que en el filamento se produce dicho radical [24].

Por último, es de interés hacer notar que las curvas de rapidez de crecimiento mostradas en la Figura 31 presentan un comportamiento diferente al mostrado en la Figura 17. Mientras que la rapidez de crecimiento de película del reactor de Wahl [17] presenta un mínimo en el centro y crece hacia los bordes del sustrato, la rapidez de crecimiento del reactor del CCMC es homogénea a lo largo de todo el sustrato. Estas diferencias se atribuyen a las configuraciones geométricas distintas de ambos reactores; es decir, la geometría del reactor, el filamento y el sustrato afectan significativamente el comportamiento del sistema y por lo tanto, factores que deben considerarse para diseño y optimización del proceso.

La discusión anterior pone de manifiesto que no es posible generalizar los resultados de un reactor HFCVD a otros reactores, aún tratándose del mismo sistema de deposición de películas de diamante. Es claro que existen efectos bidimensionales que se comportan de

forma distinta entre un sistema y otro, y consecuentemente, la correlación entre ellos no es un problema de solución trivial. El análisis de un sistema en particular mediante modelación computacional requiere de la selección cuidadosa de los parámetros físicos y numéricos para evitar interpretaciones equivocadas.

En base a lo anterior, el modelo computacional presentado en este estudio representa una herramienta útil para estudiar los efectos de diversas configuraciones geométricas en el funcionamiento del sistema HFCVD para la fabricación de películas de diamante. Dicho modelo puede ser utilizado en el futuro con fines de diseño y optimización del proceso.

5. CONCLUSIONES

A continuación se resumen las conclusiones obtenidas de este estudio:

1. En el presente estudio se caracterizaron desde el punto de vista fundamental los fenómenos relevantes que ocurren durante el proceso de deposición química de vapor por filamento caliente (HFCVD) para la producción de películas de diamante.
2. Se desarrolló un modelo computacional que representa razonablemente los fenómenos relevantes que ocurren durante el proceso de fabricación de películas de diamante por deposición química de vapor por filamento caliente (HFCVD).
3. Los resultados del modelo mostraron buena concordancia con los datos experimentales reportados por Wahl et al. en términos de temperatura del gas y concentración de radicales CH_3 .
4. La rapidez de crecimiento de las películas de diamante obtenidas en el reactor HFCVD del CCMC-UNAM determinada experimentalmente fue de $2.0 \mu\text{m/h}$.
5. Se obtuvo una buena concordancia entre la rapidez de crecimiento de película determinada experimentalmente y la calculada a partir del modelo computacional.
6. Los resultados numéricos indican que la rapidez de crecimiento de película de diamante se incrementa al incrementarse el número de filamentos. Para el reactor HFCVD de Wahl, la rapidez de crecimiento en el centro del sustrato se calculó en 5.7 , 10.4 y $12.1 \mu\text{m/h}$ cuando el número de filamentos es uno, tres y cinco, respectivamente.

7. La temperatura del gas y la concentración de radicales CH_3 en la cámara de reacción se incrementan al aumentar el número de filamentos.
8. Se demostró que es necesario considerar la recombinación del radical H en las paredes del reactor para obtener predicciones más realistas.
9. El estudio paramétrico mostró que la geometría del reactor, el número de filamentos y la geometría del sustrato afectan significativamente el comportamiento del sistema y por lo tanto, son factores a considerarse durante el diseño y optimización de este proceso.
10. El modelo computacional desarrollado puede ser usado como herramienta para el futuro diseño y optimización del proceso HFCVD.

6. RECOMENDACIONES

1. Se recomienda realizar un estudio experimental para dilucidar los mecanismos de reacción mediante los cuales se produce el radical H en la superficie del filamento. Con dicho estudio se aportará información que permita entender los mecanismos de reacción heterogéneos que ocurren en el filamento y consecuentemente, permitirá formular condiciones de frontera realistas para la modelación de este proceso.
2. Se recomienda realizar los experimentos correspondientes a las configuraciones de tres y cinco filamentos en el reactor de Wahl con el fin de verificar las predicciones del presente modelo.
3. Se recomienda hacer un estudio paramétrico más amplio a fin de considerar el efecto de otros parámetros, tales como la distancia filamento-sustrato, el ancho del sustrato, las temperaturas del filamento y del sustrato, sobre las variables de interés de este proceso con miras a su futura optimización.

7. REFERENCIAS

1. May, P.W., *Diamond Thin Films: a 21st-Century Material*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 2000. **358**(1766): p. 473-495.
2. Barboza-Flores, M., Melendrez, R., Chernov, V., Castaneda, B., Pedroza-Montero, M., Gan, B., Ahn, J., Zhang, Q., and Yoon, S.F., *Thermoluminescence in CVD Diamond Films: Application to Actinometric Dosimetry*. Radiation Protection Dosimetry, 2002. **100**(1-4): p. 443-446.
3. Wahl, E.H., Owano, T.G., Kruger, C.H., Lommatzsch, U., Aderhold, D., and Zare, R.N., *Spacially Resolved Measurements of CH Concentration and Temperature in a Hot-Filament CVD Reactor*. AIAA, 1999: p. 13.
4. Goodwin, D.G. and Gavillet, G.G., *Numerical Modeling of the Filament-Assisted Diamond Growth Environment*. Journal of Applied Physics, 1990. **68**(12): p. 6393-6400.
5. Harris, S.J., Weiner, A.M., and Perry, T.A., *Measurement of Stable Species Present During Filament-Assisted Diamond Growth*. Applied Physics Letters, 1988. **53**(17): p. 1605-1607.
6. Debroy, T., Tankala, K., Yarbrough, W.A., and Messier, R., *Role of Heat-Transfer and Fluid-Flow in the Chemical Vapor-Deposition of Diamond*. Journal of Applied Physics, 1990. **68**(5): p. 2424-2432.
7. Frenklach, M. and Wang, H., *Detailed Surface and Gas-Phase Chemical-Kinetics of Diamond Deposition*. Physical Review B, 1991. **43**(2): p. 1520-1545.
8. Kondoh, E., Tanaka, K., and Ohta, T., *Reactive-Flow Simulation of the Hot-Filament Chemical-Vapor-Deposition of Diamond*. Journal of Applied Physics, 1993. **74**(7): p. 4513-4520.
9. Wolden, C. and Gleason, K.K., *Heterogeneous Formation of Atomic-Hydrogen in Hot-Filament Diamond Deposition*. Applied Physics Letters, 1993. **62**(19): p. 2329-2331.
10. Dandy, D.S. and Coltrin, M.E., *Effects of Temperature and Filament Poisoning on Diamond Growth in Hot-Filament Reactors*. Journal of Applied Physics, 1994. **76**(5): p. 3102-3113.

11. Ruf, B., Behrendt, F., Deutschmann, O., and Warnatz, J., *Simulation of Reactive Flow in Filament-Assisted Diamond Growth including Hydrogen Surface Chemistry*. Journal of Applied Physics, 1996. **79**(9): p. 7256-7263.
12. Childs, M.A., Menningen, K.L., Anderson, L.W., and Lawler, J.E., *Atomic and Radical Densities in a Hot Filament Diamond Deposition System*. Journal of Chemical Physics, 1996. **104**(22): p. 9111-9119.
13. Mankelevich, Y.A., Rakhimov, A.T., and Suetin, N.V., *Two-Dimensional Simulation of a Hot-Filament Chemical Vapor Deposition Reactor*. Diamond and Related Materials, 1996. **5**(9): p. 888-894.
14. Mankelevich, Y.A., Rakhimov, A.T., and Suetin, N.V., *Three-Dimensional Simulation of a HFCVD Reactor*. Diamond and Related Materials, 1998. **7**(8): p. 1133-1137.
15. Kondoh, E., Ohta, T., Mitomo, T., and Ohtsuka, K., *Experimental and Computational Study on Diamond Growth by an Advanced Hot Filament Chemical Vapor-Deposition Method*. Journal of Applied Physics, 1992. **72**(2): p. 705-711.
16. Wahl, E.H., Owano, T.G., Kruger, C.H., Zalicki, P., Ma, Y., and Zare, R.N., *Measurement of Absolute CH₃ Concentration in a Hot-Filament Reactor using Cavity Ring-Down Spectroscopy*. Diamond and Related Materials, 1996. **5**(3-5): p. 373-377.
17. Wahl, E.H., *Laser-Based Diagnostics of Diamond Synthesis Reactors*, in *Department of Mechanical Engineering*. 2001, Stanford University: Stanford, California.
18. Olivas-Martínez, M., Pérez-Tello, M., and Cabanillas-López, R.E. *Computational Modeling of a CVD Reactor to Produce Diamond Films*. in *Sohn International Symposium: Advanced Processing of Metals and Materials*. 2006. San Diego, California, USA: TMS.
19. Bird, R.B., Stewart, W.E., and Lightfoot, E.N., *Transport Phenomena*. 1975, New York: John Wiley & Sons.
20. Kee, R.J., Coltrin, M.E., and Glarborg, P., *Chemically Reacting Flow: Theory and Practice*. 2003: Wiley-Interscience. 848.
21. Chase, M.W., Davies, C.A., Downey, J.R., Frurip, D.J., McDonald, R.A., and Syverud, A.N., *Janaf Thermochemical Tables - 3rd Edition .2*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1985. **14**: p. 927-1856.

22. Chen, K.H., Chuang, M.C., Penney, C.M., and Banholzer, W.F., *Temperature and Concentration Distribution of H₂ and H-Atoms in Hot-Filament Chemical-Vapor Deposition of Diamond*. Journal of Applied Physics, 1992. **71**(3): p. 1485-1493.
23. Ashfold, M.N.R., May, P.W., Petherbridge, J.R., Rosser, K.N., Smith, J.A., Mankelevich, Y.A., and Suetin, N.V., *Unravelling Aspects of the Gas Phase Chemistry Involved in Diamond Chemical Vapour Deposition*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001. **3**(17): p. 3471-3485.
24. Connell, L.L., Fleming, J.W., Chu, H.N., Vestyck, D.J., Jensen, E., and Butler, J.E., *Spatially-Resolved Atomic-Hydrogen Concentrations and Molecular-Hydrogen Temperature Profiles in the Chemical-Vapor-Deposition of Diamond*. Journal of Applied Physics, 1995. **78**(6): p. 3622-3634.
25. Proudfit, J.A. and Cappelli, M.A. *Atomic Hydrogen Recombination on CVD Diamond*. in *Proceedings of the 3rd International Symposium on Diamond Materials*. 1993. Honolulu, Hawaii: The Electrochemical Society.
26. *STORM / CFD2000*. 1999, Adaptive-Research.
27. *Scion Image Beta 4.0.3*. 1997-2005, Scion Corporation.
28. Wahl, E.H., Owano, T.G., Kruger, C.H., Ma, Y., Zalicki, P., and Zare, R.N., *Spatially Resolved Measurements of Absolute CH₃ Concentration in a Hot-Filament Reactor*. Diamond and Related Materials, 1997. **6**(2-4): p. 476-480.
29. Harris, S.J., *Mechanism for Diamond Growth from Methyl Radicals*. Applied Physics Letters, 1990. **56**(23): p. 2298-2300.
30. Contreras, O., *Crecimiento de Películas Delgadas de Diamante sobre Nitruro de Titanio*, in *Centro de Ciencias de la Materia Condensada*. 1999, Univesidad Nacional Autónoma de México: Ensenda, Baja California. p. 85.
31. Hirata, G.A., Cotaaraiza, L., Avalosborja, M., Farias, M.H., Contreras, O., and Matsumoto, Y., *Nucleation and Growth of Diamond Films on Mu-C-Sic X-Si by Hot-Filament Cvd*. Journal of Physics-Condensed Matter, 1993. **5**: p. A305-A306.

8. PUBLICACIONES RELACIONADAS CON EL TRABAJO DE TESIS

M. Olivas-Martínez, M. Pérez-Tello, and R. Cabanillas-López, **COMPUTATIONAL MODELING OF A CVD REACTOR TO PRODUCE DIAMOND FILMS**, artículo in extenso presentado en el *Sohn International Symposium: ADVANCED PROCESSING OF METALS AND MATERIALS*, Agosto 27-31, 2006, San Diego, California, USA

M. Olivas-Martínez, M. Pérez-Tello, and R. Cabanillas-López, **A COMPUTATIONAL MODEL FOR THE HOT-FILAMENT CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION PROCESS TO PRODUCE DIAMOND FILMS**, artículo enviado para publicación a la revista: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*.