

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**

**DOCTORADO EN INGENIERIA FISICA INDUSTRIAL**



**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA Y PROPIEDADES DE  
PELÍCULAS DE DIAMANTE SINTÉTICO PARTIENDO DE PRECURSORES  
ORGÁNICOS**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERIA FISICA  
INDUSTRIAL**

**PRESENTA**

**JAVIER MORALES CASTILLO**

**CIUDAD UNIVERSITARIA**

**DICIEMBRE DEL 2009**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS  
DOCTORADO EN INGENIERIA FISICA INDUSTRIAL

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “**Síntesis, caracterización fisicoquímica y propiedades de películas de diamante sintético partiendo de precursores orgánicos**” realizada por el alumno Javier Morales Castillo con número de matrícula 0312573 sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería Física Industrial.

El Comité de Tesis.

---

Director/Asesor  
Dr. Victor Manuel Castaño Meneses

---

Co-asesor  
Dr. José Rubén Morones Ibarra

---

Revisor

---

Revisor

---

Revisor

---

Vo.Bo.  
Dr. José Luis Comparán Elizondo  
División de Estudios de Postgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León a 15 de diciembre de 2009.

**ESTA TESIS SE LA DEDICO CON MUCHO AMOR Y CARIÑO:**

**A MI ESPOSA AGUSTINA RODRÍGUEZ LÓPEZ**

**A MIS HIJOS, EVA MARGARITA, ENID AGUSTINA Y JAVIER MORALES RODRÍGUEZ.**

**A MI PADRE HUMBERTO MORALES PÉREZ,**

**A MIS HERMANOS MARTHA ALICIA, HUMBERTO, BLANCA ESTHELA, HUGO ALFREDO Y ALMA YOLANDA MORALES CASTILO.**

**PARA MI MADRE EVA CASTILLO TORRES QUE ESTA EN EL CIELO...**

**POR DARME LA VIDA**

**ENSEÑARME A DAR LOS PRIMEROS PASOS**

**POR SU GRAN AMOR**

**POR GUIARME POR EL BUEN CAMINO**

**POR ENSEÑARME CON EL EJEMPLO**

**POR SUS DESVELOS Y DOLORES DE CABEZA**

**POR SU PACIENCIA POR SU APOYO INCONDICIONAL**

**POR TODO ESO Y POR MUCHO MAS GRACIAS MAMÁ, MIL GRACIAS.**



## **Agradecimiento Especial.**

**Este agradecimiento va con mucho cariño y respeto para la Universidad Nacional Autónoma de México, la UNAM, que por muchos años solo escuchaba de ella todas esas cosas que la hacen grande.**

**A partir de Febrero del 2007 me dio la oportunidad a través del Dr. Victor Manuel Castaño Meneses (Director del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, CFATA) de interaccionar y conocer la UNAM personalmente.**

**El ritmo de investigación, la seriedad y respeto de sus investigadores y de todo el personal administrativo han sido clave fundamental para la realización de esta investigación.**

**Gracias UNAM**



# Agradecimientos

Agradezco a Dios por la vida que me ha dado, por una hermosa familia, y por todas las oportunidades.

Doy gracias a mi esposa Agus, mis hijos Eva Margarita, Enid Agustina y Javy, por la paciencia que me han tenido ya que les he quitado un tiempo que a ellos correspondía.

Agradezco a mi papá Humberto porque me ha enseñado con el ejemplo a trabajar, a mis hermanos Martha, Humberto, Blanca, Hugo y Alma porque de alguna manera están al pendiente de mi.

Agradezco principalmente a mi asesor, el Dr. Victor Manuel Castaño Meneses por confiar en mi sin conocerme, por su apoyo científico, académico, económico y cultural, sin el cual esta tesis no se hubiera realizado.

Agradezco la participación del Dr. Luis Miguel Apátiga Castro como co-asesor, ya que su experiencia en el tema fue de suma importancia.

Un agradecimiento muy grande al CFATA (Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada) de la UNAM por brindarme sus instalaciones y claro, en especial a todo el personal que labora ahí, ya que son magníficas personas que me han tratado excelentemente bien.

Agradezco al Dr. Moisés Hinojosa Rivera porque de alguna forma indirecta a contribuido a la trayectoria hacia este tesis, gracias por todos sus consejos.

Quiero agradecer de forma personal al Dr. Rubén Morones y al Ing. Rubén Niño Rivera por su orientación oportuna y por la confianza que siempre me han expresado.

Al Dr. Israel Garza López, que a pesar de conocerlo desde hace mucho tiempo, fue precisamente en este período de tiempo cuando me ha brindado consejos y su amistad, muchas gracias Israel.

Al Dr. Santos Morales Rodríguez por esa amistad y por todos sus comentarios y pláticas.

Estoy muy contento porque en general tengo mucho que agradecer a todos mis compañeros del doctorado ya que he llevado un buen trato con ellos y no los menciono porque no quiero omitir a alguien .

Agradezco el apoyo técnico del CINVESTAV-QUERETARO, al Director, el Dr. Luis Gerardo Trápaga Martínez, al Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval y al Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo por su buena disposición y apoyo en las análisis de Espectroscopía Raman.

Agradezco el apoyo técnico del CCADET (Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico) de la UNAM, al Director, el Dr. José Manuel Saniger Blesa, al M.C. José Guadalupe Bañuelos Muñetón, al M.C. José Ocotlán Flores Flores y al Dr. Roberto Sato por su buena disposición y apoyo en las análisis de Espectroscopía Raman y Microscopía de Fuerza Atómica.

Gracias al CFATA UNAM por facilitarme sus instalaciones, al Director, el Dr. Victor Manuel Castaño Meneses, al Dr. Luis Miguel Apátiga Cástro, a M.I Alicia del real López, a la Dra. Genoveva Hernández Padrón y al Sr. Antonio Loeza. En el CFATA se realizaron todos los experimentos y la mayoría de sus análisis, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía Raman e Infrarojo.

Gracias al CONACYT por el apoyo económico a través de la beca durante este tiempo, gracias a la Universidad Autónoma de Nuevo León, a la

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas y a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por la formación académica.

Agradezco al Sr. Jesús Luna ( Don Chuy), a Vero, a Almita , a doña Mary, a Eliud y todo el personal que hacen todo lo posible para que uno se sienta confortable en este programa de doctorado.

Gracias a todas las personas que de alguna u otra forma participaron en la forja de esta tesis.

# Prólogo

El desarrollo de esta investigación compete al campo de Películas Delgadas, sin embargo, hablar de películas delgadas en general, es entrar a un mundo gigantesco de posibilidades. La aplicación y la manera en que se sintetizan películas delgadas es muy amplia, así como los materiales y compuestos que se obtienen para diferentes aplicaciones.

En este trabajo se incursionó en el campo de películas delgadas de diamante debido a su importancia y aplicación tecnológica, dominar el proceso de síntesis y la fabricación de dispositivos es un reto interesante e importante. Existen diversas técnicas para la síntesis de películas de diamante, así como una serie de precursores.

El propósito de esta investigación fue el de utilizar una técnica nueva para la síntesis de películas de diamante, así como precursores sencillos de manejar y económicos. Esto se logró por un lado estudiando los procesos existentes y por otro innovando ideas mediante estudios químicos y cinéticos y proponiendo los parámetros adecuados y precursores que cumplieran con condiciones que se fueron

estableciendo durante este estudio y que se mencionan dentro de las conclusiones.

En esta investigación, se utilizó por primera vez una técnica para la sintetizar películas de diamante, proponiendo las condiciones óptimas. Se proponen y se emplean con éxito precursores orgánicos en estado líquido como acetona, etanol, metanol y Tequila, todos ellos son convertidos en diamante con semejantes características.

Una de las dificultades en esta investigación fue el de emplear ciertas técnicas de inspección como Microscopía Electrónica de Transmisión, Difracción de Rayos X, esto por las características propias de las muestras, sin embargo, estas dificultades fueron cubiertas con otras técnicas de inspección como Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía Raman y Microscopía de Fuerza Atómica.

# Introducción

Las películas de diamante se han sintetizado desde la década de los ochentas mediante diferentes técnicas de evaporación de sustancias químicas, de las técnicas empleadas destacan la técnica de filamento caliente, evaporación con plasma asistido con microondas y plasma generado de distintas maneras, flama y otras técnicas más. Los precursores empleados con estas técnicas normalmente son gases como el metano y mezclas con hidrógeno, la temperatura de reacción en estas técnicas alcanzan hasta 2000 °C.

En este trabajo se establece como hipótesis la síntesis, caracterización y aplicación de películas de diamante con una técnica nueva, no empleada anteriormente para este fin, esta técnica denominada en inglés “Pulsed Liquid Injection Chemical Vapor Deposition” ,PLICVD, o Depósito de Vapores Químicos con Inyección Pulsada de Líquido (DVQIPL) en español. A diferencia de las técnicas antes mencionadas, la técnica DVQIPL opera a bajas temperaturas, desde 500 a 1000 °C. Utilizar esta técnica permitió encontrar nuevos precursores para la síntesis de películas de diamante.

Como resultado de esta investigación, se logró sintetizar películas de diamante con la técnica PLICVD a una temperatura relativamente baja que fluctúa entre los 500 y 950 ° C (comparado con hasta 2000°C en otras técnicas), se encontraron precursores nuevos para la formación de diamante y se marcan las pautas generales para probar con otros materiales orgánicos, se emplean cuatro precursores nuevos y se presenta los parámetros importantes de operación. Las muestras de diamante se caracterizan por diferentes técnicas, donde la Espectroscopía Raman es de peculiar importancia, ya que distingue las energías de enlace entre átomos, también se estudian algunas aplicaciones de las películas de diamante en dosimetría de radiación beta, tomando como base el fenómeno de termoluminiscencia. Se estudia la morfología de los nano y micro diamantes con las técnicas de Microscopía de Fuerza Atómica o AFM (Atomic Force Microscopic) y con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) o SEM (Scanning Electron Microscopic de las películas obtenidas y por último se presentan las tendencias de esta investigación que bien podrían ser continuadas por otros estudiantes de doctorado que se interesen en este tema.

# INDICE

<b>Dedicatoria</b>	<b>III</b>
<b>Agradecimiento Especial</b>	<b>IV</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>V</b>
<b>Prologo</b>	<b>IX</b>
<b>Introducción</b>	<b>XI</b>
<b>Capitulo 1. Carbón y sus alótropos</b>	<b>1</b>
1.1 Introducción	5
1.2 El carbón	4
1.3 Hibridación del átomo de carbón	9
1.4 Formas alotrópicas del carbón	10
1.5 El Diamante	
<b>Capítulo 2. Películas Delgadas de Diamante.</b>	<b>14</b>
2.1 Introducción	25
2.2 Métodos de síntesis	30
2.3 Técnica PLICVD	35
<b>Capítulo 3. Procedimiento Experimental</b>	<b>24</b>
3.1 Descripción del equipo.	50
3.2 Preparación de sustratos y precursores.	60
3.3 Operación del equipo.	62
3.4 Parámetros experimentales.	64
3.5 Consideraciones para experimentación	68

<b>Capítulo 4. Termoluminiscencia y Dosimetría</b>	<b>38</b>
4.1 Introducción.	75
4.2 Termoluminiscencia y dosimetría	80
4.3 Dosímetros de diamante	83
4.4 Modelo de energías	84
4.5 Equipo para experimentación	84
<b>Capítulo 5. Resultados y Discusión.</b>	<b>47</b>
5.1 Síntesis de películas de diamante	<b>90</b>
5.2 Termoluminiscencia y Dosimetría	95
<b>Capítulo 6. Conclusiones</b>	<b>67</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>69</b>
<b>ANEXO I</b>	<b>75</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>105</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b>	<b>108</b>

# Capítulo 1

## CARBÓN Y SUS ALÓTROPAS

### 1.1 Introducción

El carbono es un elemento que se encuentra en la naturaleza, es relativamente raro en la corteza terrestre, es un elemento de gran interés ya que es la base de la química orgánica, la mayoría de los compuestos presentes en la materia viva están constituidos por unos cuantos elementos (carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno) ordenados y enlazados de diferentes formas . Gracias a la capacidad que tiene el carbón de combinarse y formar enlaces con él y con otros átomos, es posible la existencia de muchas sustancias, tales como, alcoholes, ácidos, aminoácidos, proteínas y muchos más.

Aunque hace mucho tiempo, los científicos pensaban que los compuestos de la materia viva poseían una energía inexplicable o “Fuerza Vital” intangible que los hacía acreedores de vida, esta idea fue

una barrera para que los químicos no intentaran sintetizar estos compuestos. Fue hasta el año de 1928 cuando el químico alemán Friedrich Wöhler accidentalmente preparó urea, un conocido componente de la orina, mediante el calentamiento de una sustancia inorgánica. Este experimento y otros similares desacreditaron gradualmente la teoría de la “Fuerza Vital”, abriendo así camino hacia la química de síntesis orgánica moderna.

La síntesis de compuestos que involucran átomos de carbón es importante, actualmente hay más compuestos orgánicos sintetizados en laboratorio que naturales aislados. La ventaja de dominar alguna técnica de síntesis es que se pueden abatir costos, mejorar las propiedades de los compuestos y sustentabilidad de los mismos en armonía con el medio ambiente. El término sintético a veces suena como “corriente” o de baja calidad, sin embargo los compuestos sintetizados o sintéticos pueden ser mejores que los naturales en muchas ocasiones. Trabajar con la síntesis de compuestos de carbón es entrar a un mundo gigantesco de posibilidades gracias a las propiedades del carbono.

## 1.2 El carbón

El átomo de carbono con número atómico seis, corresponde al grupo IVB y período dos en la tabla periódica, en estado neutro contiene seis electrones, dos en el nivel K y cuatro en el nivel L, dos electrones en cada uno de los orbitales 1s, 2s y 2p, según el modelo atómico de Bhor [1], Figura 1. La valencia de este átomo es cuatro, ya que faltan cuatro electrones para llenar o vaciar el nivel L, o sea que no es fuertemente electropositivo ni electronegativo, esto hace que el átomo de carbón y otros como el silicio puedan formar una gran cantidad de compuestos, además, el carbón puede formar enlaces con él mismo, haciéndolo aun más versátil para formar compuestos, ejemplo, (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>).

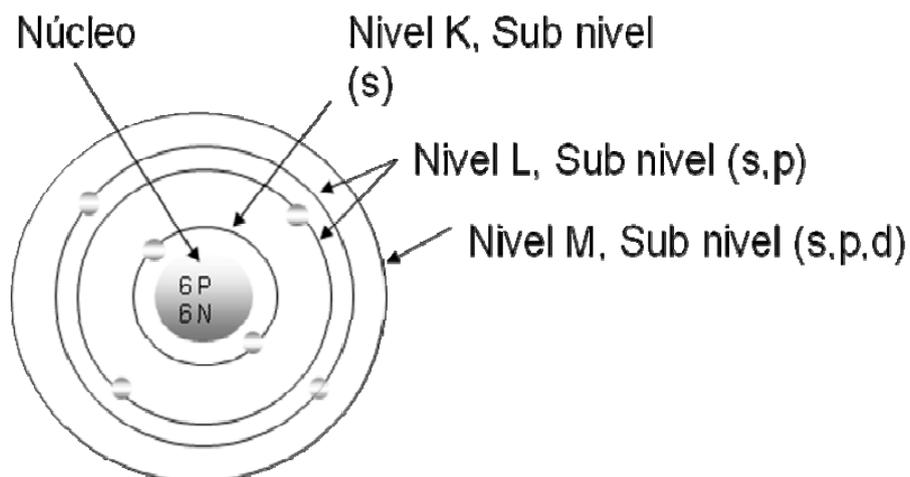
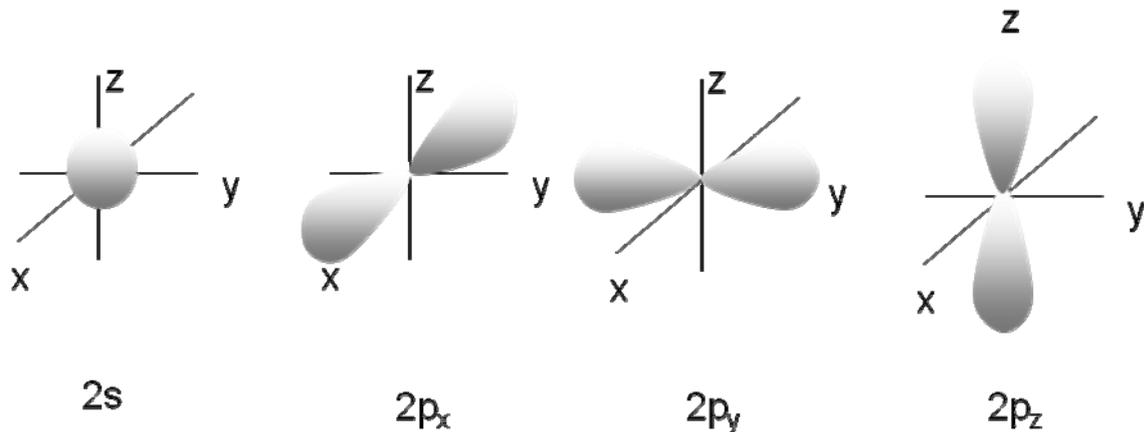


Figura 1. Representación del átomo de carbón, según el modelo atómico de Bhor.

El tipo de enlace que el carbón forma con él y con otros átomos es del tipo covalente, sin embargo, no en todos los casos la carga o la distribución electrónica en este tipo de enlaces es simétrica. Por ejemplo, cuando el carbón se combina con átomos del grupo I o VII de la tabla periódica (metano y tetraclorometano) forman compuestos muy estables, porque cada átomo en el compuesto “llenan” los niveles energéticos de Bhor o todas las capas de valencia se llenan.

### **1.3 Hibridación del átomo de carbón**

Para explicar los tipos o variedades de enlace covalente que presenta el átomo de carbón con él y con otros átomos, es conveniente considerar un modelo orbital para la interacción del átomo de carbono y del hidrógeno. Los orbitales s o la región de probabilidad de encontrar el electrón en un orbital s son esféricos, los orbitales p son lobulares, y se distribuyen a lo largo de los ejes xyz, Figura 2.



**Figura 2. Se muestran los tipos de orbitales en el átomo de carbono, 2s, y 2p en direcciones xyz.**

Cuando se forma un compuesto, lo que interaccionan son los orbitales, ya sean s, para el caso del hidrógeno o p para el caso del carbono. El átomo de carbono, tiene la peculiaridad de formar orbitales híbridos,  $Sp^1$ ,  $Sp^2$  y  $Sp^3$ .

En la hibridación  $Sp^2$  se combinan dos orbitales p y uno s, dando lugar a tres orbitales híbridos con energías menores al orbital 2p y mayores al orbital 2s [2], estos orbitales ( $Sp^2$ ) se encuentran en un plano y están dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero figura 1.3.



Figura 3. Hibridación de los orbitales  $sp^2$  del átomo de carbono, formando 120 grados entre ellos.

Los orbitales híbridos  $Sp^3$  tienen una energía menor que la de los orbitales  $2p$ , pero mayor a los orbitales  $2s$ , se parecen a la de los orbitales  $p$ , pero uno de los lóbulos es más pequeño, Figura 4, los cuatro orbitales en un átomo de carbono se dirigen hacia los vértices de un tetraedro regular, colocando cada orbital lo más alejado posible y reduciendo al mínimo la repulsión cuando los orbitales se llenan de pares de electrones, el ángulo entre dos orbitales es de  $109.5^\circ$ . Este nuevo enlace tiene una parte de carácter  $s$  y tres partes de carácter  $p$ , de ahí su nombre  $Sp^3$ .

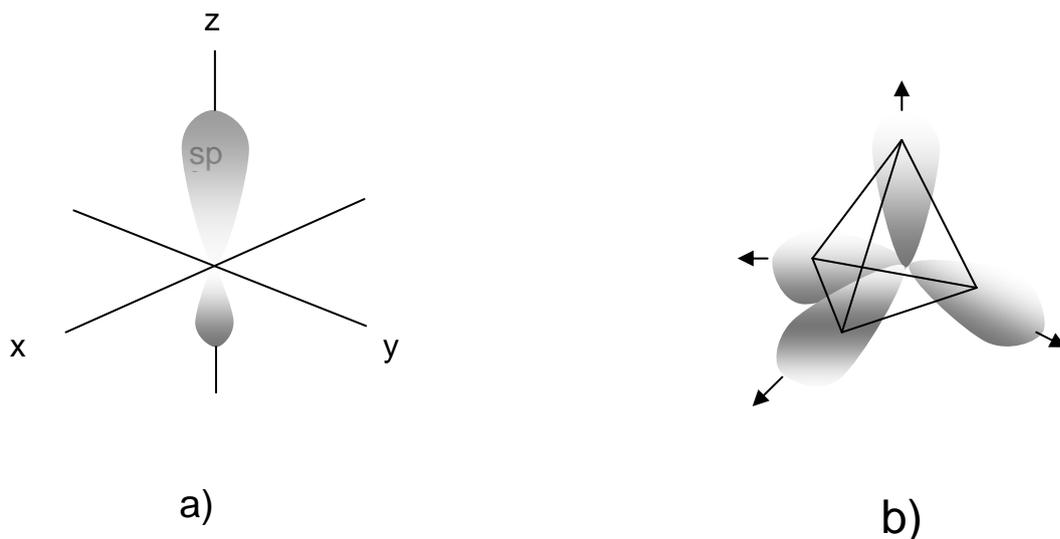


Figura 4. Se muestra en a) un orbital  $sp^3$  y en b) los orbitales cuando interactúan covalentemente con otros átomos.

## 1.4 Formas alotrópicas del carbón

El carbono puede existir en la naturaleza en diferentes formas o estructuras atómicas, cuando un elemento presenta diferentes arreglos atómicos, se dice que es alotrópico, sin embargo si esto sucede en un compuesto se dice que el material presenta polimorfismo, es decir varias fases a diferentes condiciones de presión y temperatura.

Los principales alotropos naturales del carbón son el grafito, y el diamante, sin embargo recientemente se han encontrado y sintetizado otros como los nanotubos, grafenos, fulerenos,  $C_{60}$  y otros. Los

orbitales híbridos,  $sp^2$  y  $sp^3$ , son los responsables de la existencia de los alótropos del carbono. Es el diamante el alótropo que requiere de orbitales  $sp^3$ , el resto solo poseen orbitales  $sp^2$ .

El grafito consiste de planos apilados de átomos de carbono, los átomos en dichos planos tienen enlace  $sp^2$  y es del tipo covalente, formando anillos hexagonales, la distancia entre átomos contiguos del mismo plano es de  $1.42 \text{ \AA}$ . Los planos de carbono en el grafito interactúan de una forma muy débil. El grafito conduce la electricidad, debido a que un electrón de cada átomo queda libre en un orbital  $2p$  perpendicular al plano, Figura 5.

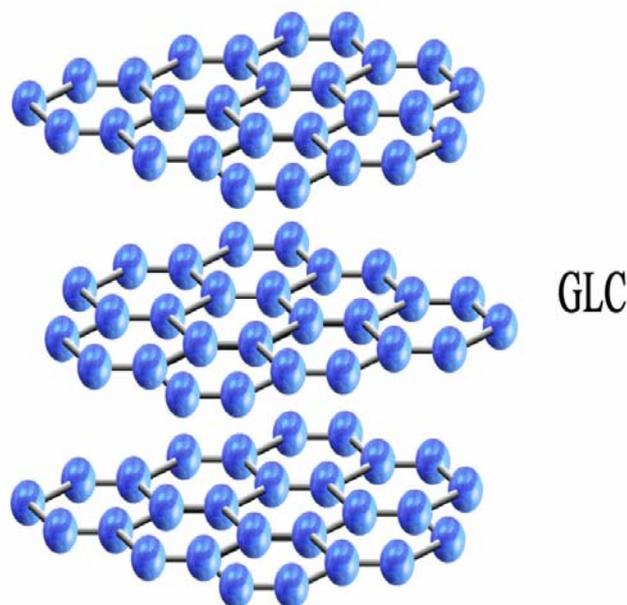


Figura 5. Representación de la interacción de los orbitales  $sp^2$  en el grafito.

El descubrimiento químico del Carbono 60,  $C_{60}$ , ha tenido gran importancia y ha estimulado la investigación como ningún otro. En la década de los ochenta, solo se conocían dos formas alotrópicas del carbono, el diamante y el grafito, fue en el año de 1985 cuando científicos trataron de sintetizar partículas similares a las provenientes de las estrellas gigantes rojas, sometiendo al grafito a la acción de un láser pulsado, observando partículas con masas atómicas de 720, correspondiendo al  $C_{60}$ , para después proponer una estructura con estas cualidades.

Al  $C_{60}$  se le dio el nombre de “buckminsterfulereno” por R. Buckminster Fuller, ingeniero arquitecto y filósofo que utilizó una forma similar para construir las cúpulas geodésicas. Debido a que las moléculas del  $C_{60}$  presentan formas esféricas, coloquialmente reciben el nombre de “buckybalones”. Los compuestos que se derivan del  $C_{60}$ , que encierran un espacio, como el  $C_{70}$  (ovoide) ,  $C_{76}$  y  $C_{84}$ , entre otros, reciben el nombre de “fulerenos”. Incluso ahora se conocen “nanotubos” de carbono.

Cada átomo de carbono  $C_{60}$  está unido a otros tres carbonos, por tanto, presenta hibridación  $sp^2$ . El cuarto electrón de valencia de cada carbono se encuentra en el orbital 2p, perpendicular a la superficie, estos orbitales se solapan formando una nube pi fuera y dentro de la esfera. Recientemente se ha detectado la presencia de  $C_{60}$  en ciertas rocas negras brillantes, en donde ha permanecido atrapado durante mas de 500 millones de años.

## **1.5 El Diamante**

El diamante, alótropo del carbón, es el material natural más duro conocido actualmente, con 10 en la escala relativa de dureza de Mohs, escala desarrollada en el año de 1822 por Austrian Friedreich Mohs como un criterio para identificar minerales, además de poseer otras excepcionales propiedades, Tabla I.

### **TABLA I**

**ALGUNAS PROPIEDADES DEL DIAMANTE, CARBURO DE SILICIO Y SILICIO**

Propiedades	Diamante	Carburo de silicio	Silicio
Constante de red (nm)	0.3567	0.4358	0.5430
Expansión térmica ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	1.1	4.7	2.6
Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3.515	3.216	2.328
Punto de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	4000	2	1420
Band gap (eV)	5.45	3.0	1.1
Resistividad (ohm-cm)	$10^{13}$	150	$10^3$
Conductividad térmica ( $\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K})$ )	20	5	1.15
Dureza ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	10 000	3 000	1 000

Desde hace 2500 años, el diamante ha sido un icono religioso en la India y es hasta el siglo 19 cuando se incrementa su aplicación en procesos de corte y pulido, empezando entonces a jugar un papel importante en la economía mundial. En el año 2004 se reportaron producciones anuales de 26,000 Kg. de diamante proveniente de minas y 100,000 Kg. sintetizados, contribuyendo con 9 billones de dólares a la economía mundial

El diamante, por la naturaleza del enlace híbrido  $sp^3$ , forma tetraedros entre sus átomos con enlace del tipo covalente, estos grupos de tetraedros al combinarse forman la estructura cúbica diamante (CD), los átomos de los vértices de los cubos tetraédricos proporcionan los

átomos en los puntos normales de la red cristalina cúbica centrada en las caras CCC; sin embargo, dentro de la celda unitaria CCC hay cuatro átomos adicionales resultantes de los átomos que están en el centro de los tetraedros. Se puede describir la estructura cristalina CD como una red FCC con dos átomos asociados a cada punto de red, en consecuencia, debe haber ocho átomos por celda unitaria [3,4], Figura 6.

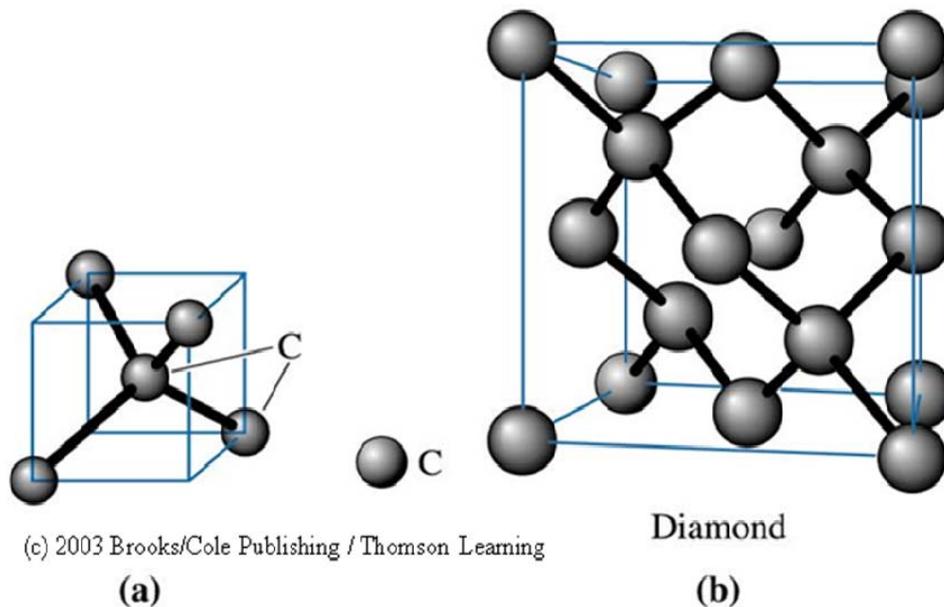


Figura 6. a) Tetraedro de átomos de carbón con enlace  $sp^3$   
b) Celda cúbica centrada en las caras formada por tetraedros de átomos de carbono.

El diamante también existe con estructura hexagonal, tipo wurtzite y la longitud del enlace C-C es de 152 pm, la densidad del diamante en ambos tipos de estructura es de  $3.52 \text{ g.cm}^{-3}$

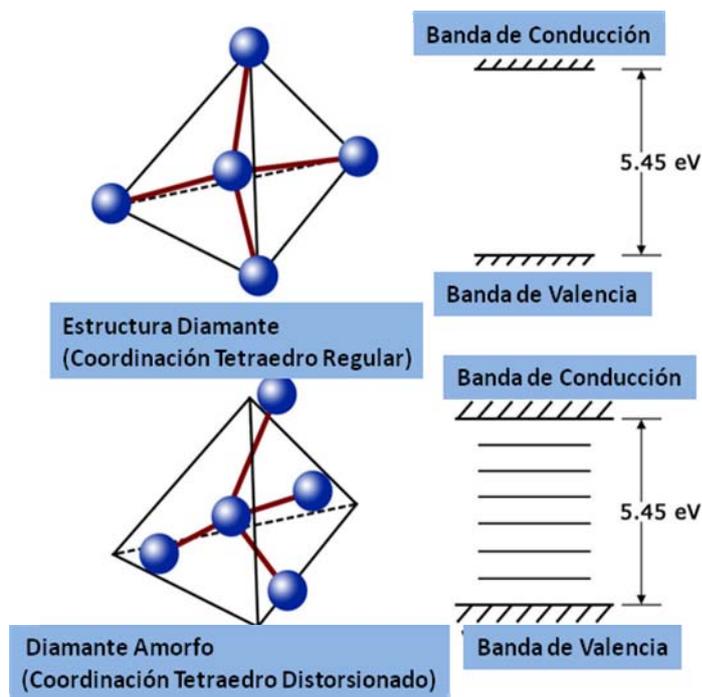
## **Capítulo 2**

### **PELICULAS DELGADAS DE DIAMANTE**

#### **2.1 Introducción**

Las películas delgadas de diamante adquieren importancia debido a que sus propiedades son muy parecidas a la del diamante, la estructura de éstas son tetraedros de átomos de carbono enlazados de manera covalente con hibridación  $sp^3$ . El ángulo en los tetraedros no son estrictamente iguales, esto hace que además posean otras características importantes diferente a las del diamante [5,6], también debido a esta irregularidad en sus tetraedros se les conoce como DLC

(Diamond Like Carbon) o películas de carbón parecido al diamante, Figura 7.



**Advanced Diamond Energy**  
*An Advanced Diamond Solutions, Inc. Initiative*

Figura 7. Átomos de carbón formando un tetraedro perfecto y un tetraedro distorsionado

En vez de pensar y duplicar el proceso natural de la formación del diamante (como en el método HPHT), Eversole (1958) y Deryagin et al. (1968) conciben la formación del diamante como si los átomos de carbón se unieran uno a uno formando un patrón inicial, y de manera tal que resultase una estructura de átomos de carbono enlazados de

manera tetraédrica y aun más, que se pudiera utilizar una presión más baja que en el proceso HPHT, para tener ventajas tecnológicas y económicas en la formación de diamante.

Deryagin et al. (1968), logra depositar carbón con estructura diamante en la superficie de diamantes naturales mediante el calentamiento de gases que contenían carbón a temperaturas de 900 °C y bajas presiones. Sin embargo la tasa de crecimiento fue muy baja y la formación de grafito fue inevitable. Un parte aguas fue con el trabajo de Angus y su grupo, quienes descubren que la presencia de hidrógeno atómico durante el proceso de crecimiento o depósito de diamante a bajas presiones tiene un preferencial ataque químico hacia el carbón que al diamante formado (Angus et al. 1968; Pofertl et al. 1973). Posteriormente trabajos rusos muestran que tales técnicas de deposición por vapores químicos pueden ser empleadas para crecer diamante sobre sustratos diferentes del diamante (Deryagin et al. 1976; Spitsyn et al. 1981).

En 1982, investigadores japoneses del National Institute for Research in Inorganic Materials (NIRIM) conjuntando todas las ideas del momento construyen un reactor de filamento caliente (Hot Filament Reactor), en el cual crecen películas de diamante de buena calidad

sobre sustratos diferentes al diamante a razón de 1 micra por hora (Matsumoto et al. 1982 a,b). El siguiente año el mismo grupo reportó otro método para sintetizar diamante, un reactor usando plasma generado con microondas (Kamo et al. 1983; Saito et al. 1986) [7,8]. Esta serie de descubrimientos estimularon mundialmente el interés, tanto científico como industrial en la síntesis de diamante mediante técnicas de CVD (Chemical Vapor Deposition) [9].

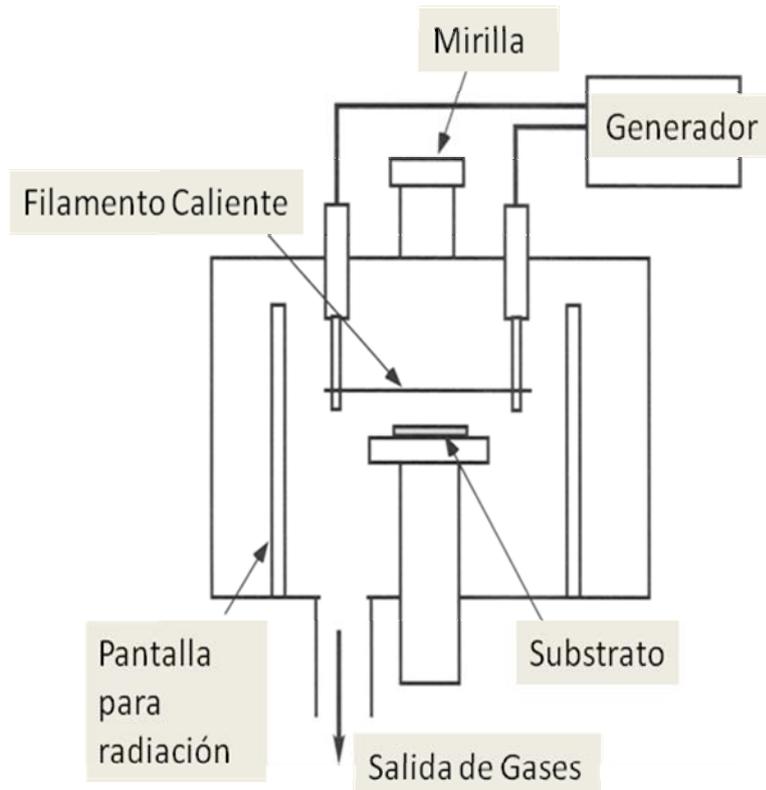
## **2.2 Métodos de síntesis**

La técnica mas empleada en la síntesis de películas de diamante en la actualidad es la llamada CVD (Chemical Vapor Deposition), la técnica CVD consiste básicamente en evaporar una sustancia o precursor y hacer llegar estos vapores a un sustrato donde ocurre la reacción, es decir, se depositarán y crecerán en forma de película. El equipo y la forma de evaporar el precursor es una variante de la técnica.

La técnica CVD asistido con plasma es la más empleada en la síntesis de diamante, sin embargo, otras técnicas como flama (relativamente nueva) y filamento caliente se siguen utilizando, un grupo

de investigadores mexicanos V.M. Castaño et al, Universidad Nacional Autónoma de México, fueron pioneros en la síntesis de diamante utilizando flama de oxiacetilénico a presión atmosférica [10].

La técnica de Filamento Caliente (Hot Filament), Figura 8, consiste de una cámara en la cual mediante el uso de bombas se mantiene a un vacío deseado, los gases precursores se introducen por la parte superior con un flujo constante (Flujos típicos son unos cuantos de cientos de sccm). La presión interna o vacío se controla mediante válvulas y fluctúa entre 20 y 30 Torr. Se emplea un calentador independiente para calentar el sustrato a una temperatura entre 700 y 900 °C. A escasos milímetros se encuentra el filamento caliente, el cual es eléctricamente calentado hasta 2200 °C, el filamento debe ser inerte con los precursores y soportar altas temperaturas, normalmente se utilizan materiales como el tungsteno y el tantalio, sin embargo, el carbón de los precursores difunde en el filamento formando carburos metálicos que reducen la vida del filamento y sus propiedades eléctricas [11,12].

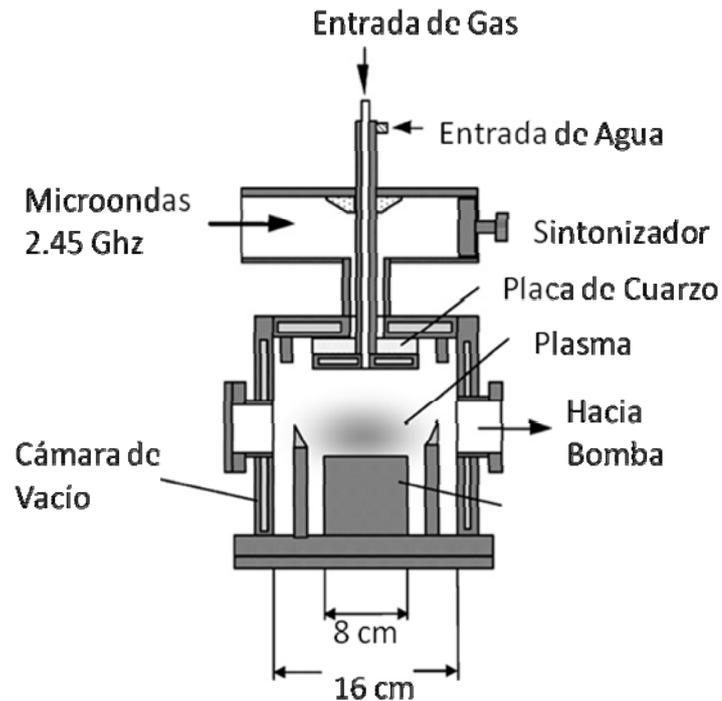


Koji Kobashi 2005, Diamond Films

Figura 8. Diagrama de CVD con filamento caliente

Una de las técnicas más empleadas hoy en día para sintetizar películas delgadas de diamante es la técnica CVD asistida por plasma, la generación del plasma es muy variada, el plasma se genera con alta frecuencia, sin embargo, la técnica de generar plasma asistida con microondas en una cavidad ha resultado ser muy efectiva y económica [13,14].

En un reactor asistido con microondas, la potencia de las mismas se transmite a través de una ventana de cuarzo que es transparente a las microondas pero a su vez aísla el sistema del medio ambiente logrando controlar la reacción, Figura 9. Las dimensiones mostradas son típicas en un sistema de esta naturaleza, ya que dependen de la longitud de onda de las microondas, en estos sistemas se requiere de sistema de enfriamiento para control de temperatura dentro de la cámara, el sustrato se coloca debajo del plasma a una distancia aproximadamente equivalente al diámetro del sustrato. Los precursores, que normalmente son gases como el metano con hidrógeno en diferentes proporciones, son introducidos por la parte superior donde entra el gas inerte normalmente, los flujos totales de gas van desde 200 a 300 sccm, se utiliza una fuente de microondas de 2.45 GHz. Una vez que los precursores pasan por el plasma, adquieren suficiente energía para sintetizar el carbón de los precursores en una fase nueva con enlaces  $sp^3$ , aunque con esta técnica también el carbón forma fases con enlaces  $sp^2$ .



M. Miyake et al. / Thin Solid Films 515 (2007) 4258–4261

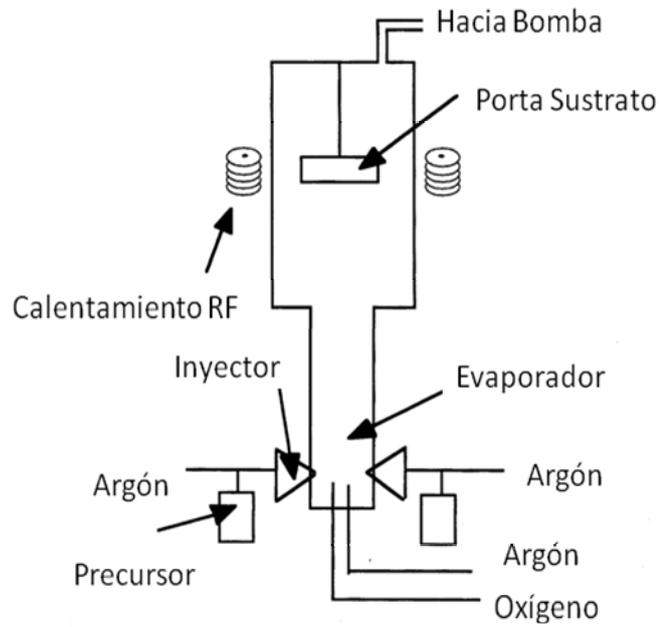
Figura 9. Reactor CDV , plasma con microondas

### 2.3 Técnica PLICVD

Las técnicas de depósito de vapores químicos (DVQ) o CVD en Inglés, mencionadas anteriormente empleadas para el crecimiento de películas delgadas de diamante emplean mezcla de gases como precursores, estos gases son forzados a pasar por una fuente de calor, generada de distintas maneras, para adquirir la energía necesaria para obtener el elemento o compuesto químico deseado.

En la última década se desarrolló un sistema CVD con la característica de que los precursores empleados pueden ser líquidos, estos se inyectan al sistema en forma precisa mediante un sistema electromecánico controlado por un software. Los precursores se inyectan de alta presión a baja presión en el sistema de CVD, ocurriendo una evaporación rápida (flash), así los precursores pueden transportarse y calentarse de manera eficiente. Una vez que los precursores son inyectados y evaporados dentro del sistema se tratan como si fuese una mezcla de gases, se puede utilizar las mismas fuentes de calentamiento que en otras técnicas de depósito por evaporación.

La técnica de depósito de vapores químicos asistida con inyección pulsada de líquidos (DVQIPL) o PLICVD (Pulsed Liquid Injection Chemical Vapor Deposition) en inglés, ha sido ampliamente utilizada en la síntesis de películas delgadas de compuestos magnéticos ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$ )<sup>15</sup> [15]. Otros investigadores han empleado esta técnica para sintetizar óxidos de cobalto [16,17], utilizar precursores líquidos en un sistema CVD, Figura 10, ofrece un abanico de posibilidades para sintetizar nuevos materiales y utilizar una gran gama de precursores.



*C. Dubourdieu et al. / Thin Solid Films 400 (2001) 81–84*

**Figura 10. Sistema de depósito por evaporación química asistido con inyección pulsada de líquido.**

Esta técnica en una versión más moderna es la que se propuso utilizar en esta investigación para sintetizar películas de diamante.

## Capítulo 3

# PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

## 3.1 Descripción del equipo

Para el desarrollo de esta investigación se utilizó un sistema de depósito por vapores químicos (DVQ) instrumentado con un módulo capaz de inyectar los precursores dentro del sistema o reactor, Figura 11.

El equipo PLICVD, los insumos y el soporte técnico lo facilitó el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Este sistema está compuesto por los siguientes módulos:

- a) Sistema de vacío y suministro de gases
- b) Control de inyección e inyectores
- c) Reactor
- d) Panel de control

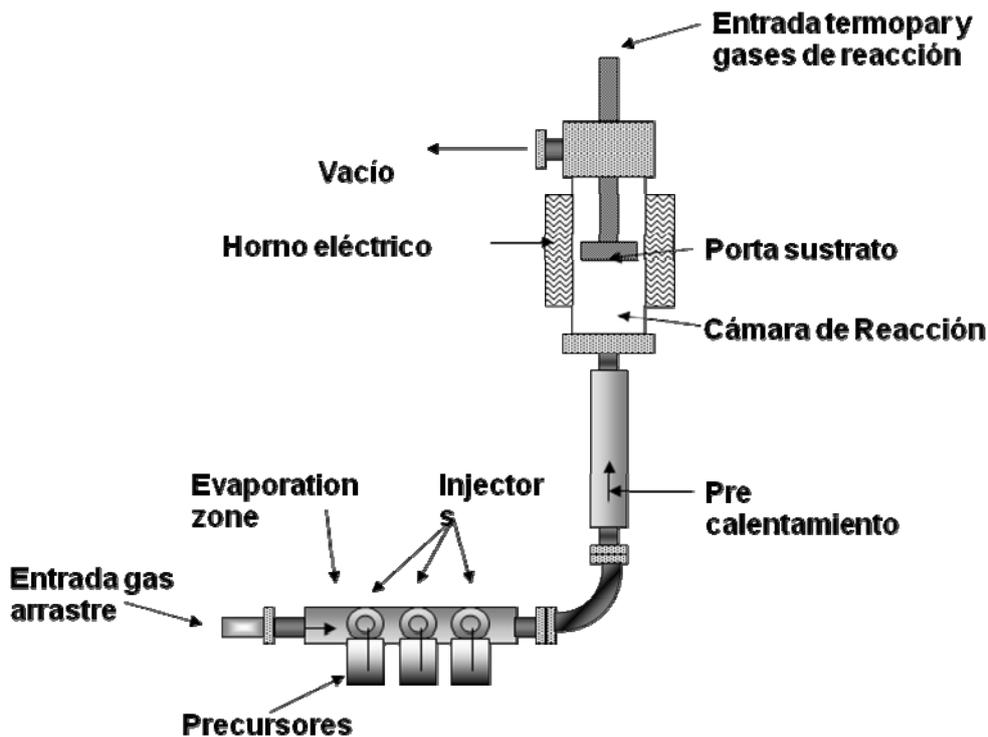


Figura 11. Diagrama esquemático del sistema PLICVD

a) **Sistema de vacío y suministro de gases.**

Consiste básicamente de una bomba mecánica con motor de 5HP, alcanza un vacío hasta  $10^{-2}$  Torr, el cual se monitorea con un manómetro marca Pirani; la bomba está conectada al sistema mediante tubería especial y su función es hacer vacío para limpiar el sistema y generar un flujo de gases mediante una diferencia de presión entre la entrada y la salida del sistema [18]. El flujo de gases de arrastre y de reacción es controlado con flujómetros independiente marca Omega con un rango de operación de 0 a 100 sccm.

## **b) Control de inyección e inyectores.**

Los inyectores son controlados con un software incluido por el fabricante y se manipula desde una PC donde se realiza el programa de inyección el cual consiste en una serie de instrucciones y se establecen rangos de tiempo en el cual el inyector deberá estar abierto o cerrado, los tiempos van desde micro segundos hasta minutos. Los inyectores se activan con una fuente de 12 Volts que responde al programa en la PC y se conecta a través de una interface serial, los inyectores requieren de presión suministrada por gas argón para inyectar el líquido a presiones hasta de 5 psi.

## **c) Reactor.**

Consiste en un tubo de cuarzo, un horno de resistencias eléctricas y un porta sustrato. El tubo de cuarzo de 4 in de diámetro, en los extremos contiene sellos y conectores metálicos, el cuarzo permita la entrada de flujo de calor generado por el horno tubular de resistencias eléctricas. El porta sustrato se introduce por la entrada superior del

reactor, es de acero inoxidable tipo 304, los sustratos se adhieren con pegamento de plata o con un sistema de sujeción [19].

**d) Panel de control.**

Es donde están ubicados los controladores de temperatura de las diferentes zonas del sistema PLICVD, Figura 12, también están ubicados los medidores de presión de los inyectores y vacío del reactor. Desde el panel de control se energiza la mayoría de los controladores, excepto los del sistema de inyección.

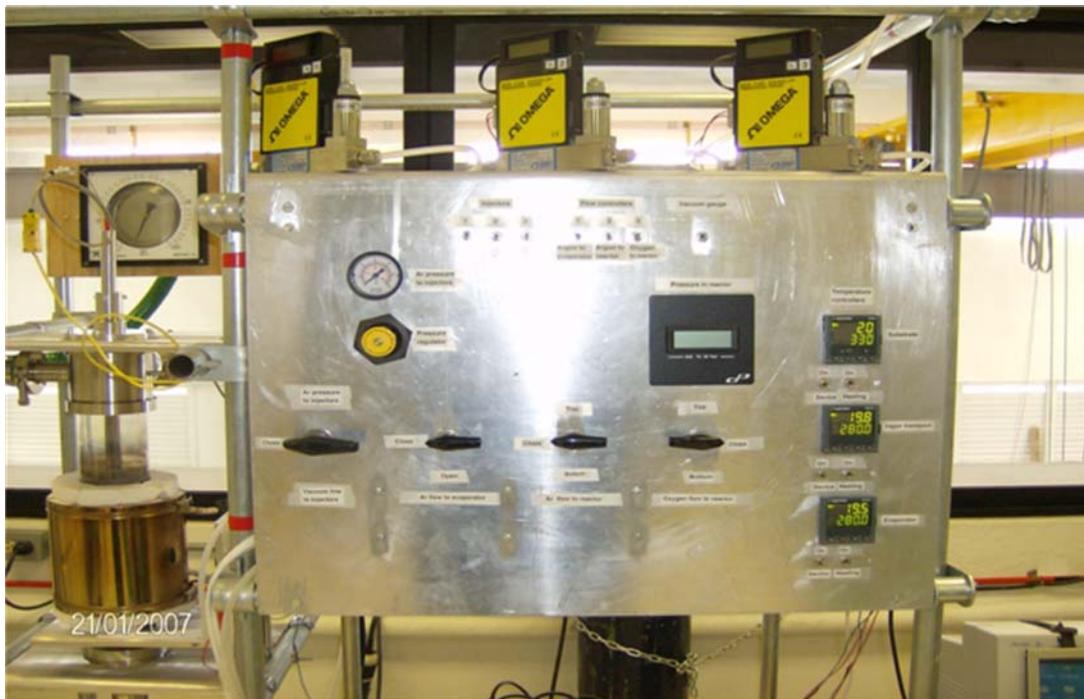


Figura 12. Panel de Control del sistema PLICVD

El sistema de depósito por vapores facilitado por CFATA cumple con todas las normas de seguridad ya que cuenta con las alarmas necesarias en sus sistemas de control, así como el manejo adecuado de gases de escape.

### **3.2 Preparación de sustratos y precursores.**

La selección y preparación de los sustratos empleados para los experimentos en este trabajo fue de la siguiente manera, preferentemente se trabajó con obleas de silicio crecidas en la dirección 100, aunque también se utilizaron sustratos de acero inoxidable tipo 304.

Los sustratos son cortados en tamaños con un área superficial de  $\frac{1}{4}$  de pulgada cuadrada aproximadamente, la forma puede ser irregular, ya que el proceso de corte es muy robusto, se coloca una oblea de silicio sobre una superficie plana y se golpea con un objeto metálico punzo cortante, desarmador o algo parecido, se seleccionan los pedazos de silicio que tengan un tamaño regular.

Posteriormente se clasifican los sustratos con una clave que de información de datos del experimento, se lavan con acetona y se dejan en un frasco durante una hora. Algunos autores utilizan ultrasonido para

limpieza e inclusive polvo de diamante como núcleos, en este trabajo no es el caso, ya que el proceso incluye la nucleación y el crecimiento de los cristales de diamante hasta formar una película delgada. Después de secarlos al aire, se colocan con pegamento de plata sobre el porta sustrato limpio, la cantidad de sustratos se estima de acuerdo a los análisis efectuados sobre los mismos.

Antes de inyectar el precursor se determina su volumen y las proporciones atómicas de carbón, hidrógeno y oxígeno según el diagrama de fase ternario propuesto por Peter K. Bachmann [20], Figura 13, y se vacían en frascos que deberán colocarse en los inyectores. Una vez terminado el experimento, se mide el volumen nuevamente para conocer la cantidad total de precursor inyectado. El sistema de inyección informa de los pulsos totales en el experimento y de esta forma se calcula la dosis por pulso, en esta serie de experimentos se trabajo con dosis de  $6.26 \times 10^{-3}$  ml.

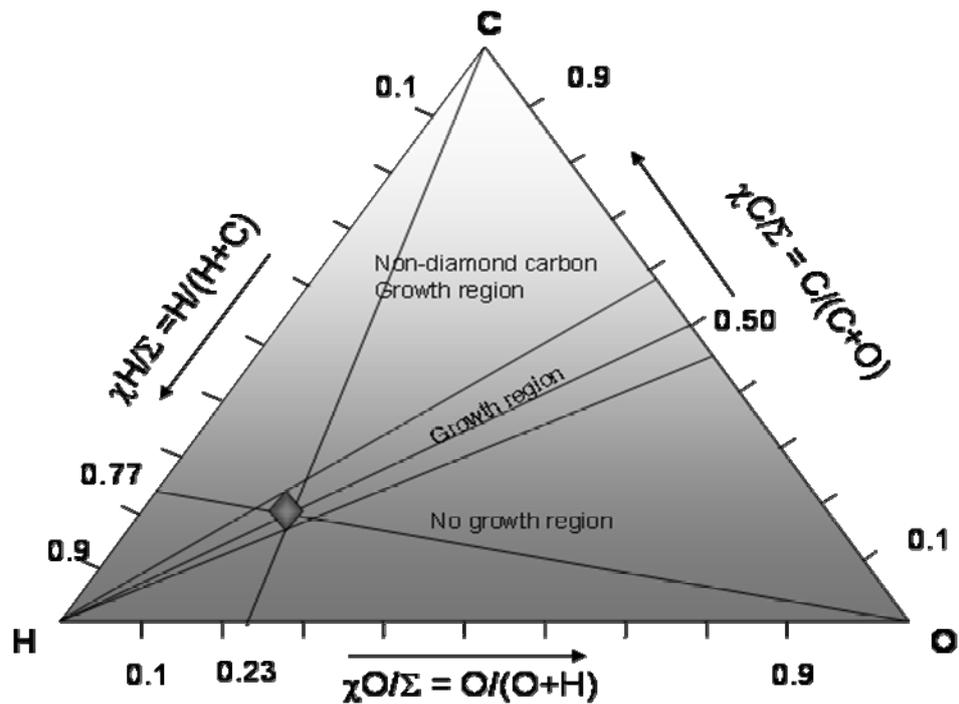


Figura 13. Porción de un diagrama ternario de fases experimental carbón, oxígeno e hidrógeno propuesto por Peter K. Bachmann en 1991.

### 3.3 Operación del equipo

La operación del sistema PLICVD se rige por el siguiente procedimiento:

Una vez colocados los sustratos en el porta sustrato introducirlo al reactor por la parte superior y ajustar tornillos en brida.

Cerrar todas las válvulas y ajustar las bridas y tuberías del sistema.

Colocar los precursores en los inyectores.

Suministrar gas argón a los inyectores y preestablecer la presión en los mismos a 4 psi.

Encender la PC y energizar los inyectores, programar los pulsos y correr el programa para cerciorarse que funcionan bien (contabilizar los pulsos en la prueba).

Abrir llave de agua para enfriamiento y encender bomba de vacío.

Agregar nitrógeno a la entrada de la succión de la bomba para limpieza y no contaminar el reactor.

Esperar a que el manómetro de vacío indique el valor de operación, entre 5 y 20 Torr, hacer un barrido con argón durante 10 segundos.

Encender los controladores de temperatura a 280 °C para el precalentamiento y programar la temperatura en el reactor (esta depende del experimento).

Una vez que la temperatura en cada zona llega a la programada se establece un flujo de gas para arrastre de los precursores.

Iniciar la inyección mediante la PC y dosificar los pulsos deseados (la cantidad de pulsos es un parámetro del experimento).

Apagar todos los controles de temperatura, flujos de gas e inyección de precursores, cerrar válvulas.

La bomba de vacío se apagará cuando la temperatura del sistema esté en el orden de 100 °C y mediante una válvula se rompe el vacío.

Se retira el porta sustrato del reactor y los sustratos están listos para llevarlos a analizar con las diferentes técnicas.

El procedimiento anterior se registra paso a paso en un formato o bitácora.

### **3.4 Parámetros experimentales**

Los parámetros experimentales en esta investigación son:

Temperatura de precalentamiento de precursores.

Temperatura del sustrato o reactor.

Presión interna o vacío del reactor.

Flujo total de gases de arrastre (Argón).

Dosis de precursor inyectada (longitud y número de pulsos).

Presión de los inyectores.

Tiempo.

Los parámetros mencionados se pueden clasificar en dos tipos, dependientes e independientes. Los parámetros independientes son la temperatura de gases y del porta sustrato, los flujos de gases y la dosis de precursor inyectado. El parámetro dependiente mas importante en este caso es la presión interna que deberá de todas formas mantenerse en un rango para hacer comparaciones entre experimentos y garantizar

la reproducibilidad de los mismos, en la Tabla II se presentan los principales valores de los parámetros experimentales en técnicas tradicionales de depósito de películas delgadas de diamante como son, flama, filamento caliente, plasma con microondas y otros [21-25].

En la Tabla III se presenta un resumen de los parámetros experimentales empleados en esta investigación, todos los parámetros mostrados son positivos, es decir, se sintetizaron películas de diamante siguiendo estos valores.

TABLA II  
VALORES PROMEDIO DE LOS PARÁMETROS EN TECNICAS  
TRADICIONALES DE DVQ

Parámetro	Rango de valores
Presión interna (Torr)	1-15
Flujo de Argón (l/min)	0.1-3
Temperatura de sustrato (°C)	500-1000
Temperatura de precursores (°C)	1000-2500

TABLA III  
PARÁMETROS EXPERIMENTALES

Parámetro	Precursores			
	Acetona/agua	Etanol/agua	Metanol	Tequila
Relación, vol	4-1	40-60	1.0	1.0
T.Sustrato °C	500-900	500-900	500-900	500-900
Presión, Torr	3-15	3-15	3-15	3-15
Flujo argón, l/min	1-2	1-2	1-2	1-2
Frecuencia ms	250-500	250-500	250-500	250-500
Long pulso ms	4	4	4	4
Dosis mL/pulso	$6.26 \times 10^{-3}$	$6.26 \times 10^{-3}$	$6.26 \times 10^{-3}$	$6.26 \times 10^{-3}$
Presión Iny, psi	2-6	2-6	2-6	2-6

### 3.5 Consideraciones para experimentación

Existe una gran variedad de técnicas para sintetizar diamantes, la técnica DVQ es de las más empleadas, sobre todo cuando la generación del plasma es asistido con microondas para reacción de los precursores.  $6.26 \times 10^{-3}$

Aunque en la mayoría de estas técnicas los precursores son gases, y los parámetros de operación varían en cada técnica, sobre todo

la temperatura a la que son expuestos los precursores, como se mencionó, la temperatura de los precursores alcanza valores hasta de 2500 °C. El resto de los parámetros como presión interna y temperatura de los precursores fluctúan en intervalos semejantes para la mayoría de las técnicas de depósito, incluyendo para la técnica PLICVD empleada para esta investigación.

Tres condiciones se pueden enunciar, como resultado de esta investigación, para determinar si el precursor es candidato para sintetizar películas de diamante a partir de él.

- 1.- Que el precursor esté en estado líquido a condiciones ambientales.
- 2.- Sea un material orgánico y que la proporción atómica CHO este en la región de crecimiento en el diagrama ternario de fases experimentales de Bachmann et al.
- 3.- Que al menos un átomo de carbón en la molécula ocupe todos sus enlaces tipo  $Sp^3$  con sus átomos vecinos.

# **Capitulo 4**

## **Termoluminiscencia y Dosimetría**

### **4.1 Introducción**

La exposición de las personas a diferentes tipos de radiación se incrementa día con día, esto debido a los avances tecnológicos, ya que los sistemas nucleares de medición o de terapia para algunas enfermedades están al alcance de cualquier persona. Uno de los problemas es que la radiación no se siente y es muy difícil protegerse ya que normalmente las personas desconocen la naturaleza y fuente de radiación, así como sus efectos biológicos.

La exposición a la radiación tiene efectos que van desde una simple quemadura en la piel, hasta mutaciones genéticas debido a la prolongada exposición a la luz ultravioleta, causando algunas veces la muerte, por ejemplo, dosis mayores de 10 Gy. La necesidad de desarrollar dispositivos capaces de detectar y medir fielmente la cantidad de radiación que un cuerpo recibe es de vital importancia.

En la actualidad existen sensores y medidores de radiación (Dosímetros) a base de aleaciones de fósforo, son materiales que presentan el fenómeno conocido como Termoluminiscencia (TL), es decir, después de ser irradiados tienen la propiedad de emitir luz cuando son calentados a ciertas temperaturas.

En este trabajo, se estudia la TL como respuesta a la radiación con partículas alfa a películas de diamante sintetizadas por la técnica de evaporación de vapores químicos con asistencia de inyección pulsada de líquidos o en inglés, Pulsed Liquid Injection Chemical Vapor Deposition (PLICVD) usando Tequila como precursor. Se muestra experimentalmente evidencia que dichas películas exhiben TL y prometen para ser consideradas como detectores de radiación y dosímetros para altas dosis.

## 4.2 Termoluminiscencia y Dosimetría

La dosimetría es la técnica que se utiliza para medir la cantidad de radiación (dosis) a la cual el material ha sido expuesto, se basa en el fenómeno de Termoluminiscencia y consiste en medir la cantidad de luz emitida como función de la temperatura y dosis de radiación, siempre y cuando la cantidad de luz emitida sea proporcional a la dosis de exposición. La dosimetría que se refiere a la medida de las dosis de radiación y el fenómeno de TL que es la base de la dosimetría fueron propuestos por vez primero por Farrington Daniels en 1950, esta técnica es la que se emplea actualmente [26, 27].

La dosimetría termoluminiscente tiene aplicaciones en varios campos, incluyendo dosimetría ambiental, personal, dosimetría en alimentos y dosimetría clínica entre otras; en dosimetría clínica es deseable la equivalencia tejido-sensor, es decir, que el sensor o dosímetro de radiación detecte o mida la radiación real que recibe el objeto a estudiar. Las propiedades dosimétricas de diamante sintetizado por diferentes técnicas han sido investigadas y reportadas como atractivas para este fin. La primer patente donde se considera al diamante como dosímetro data de 1988 (US Patente Número 4754140). Las características de TL del diamante dependen fuertemente del método por el cual fue

sintetizado [28-33].

### **4.3 Dosímetros de Diamante**

Para obtener dosímetros confiables de diamante y de práctica implementación, es necesario enfocar la investigación en el proceso de síntesis del diamante y utilizar una técnica más de alta reproducibilidad. Películas de diamante obtenidas por Depósito de Vapores Químicos (DVQ), o en inglés, Chemical Vapor Deposition (CVD) han sido ampliamente investigadas respecto a sus propiedades y características de termoluminiscencia, coincidiendo que son excelentes prospectos para dosimetría en que se involucra campos de radiación ionizables y no ionizables. Mediante la técnica CVD se utiliza, en gran porcentaje, hidrocarburos en forma de gas diluidos en hidrógeno como fuente de carbón para sintetizar películas de diamante [34]. Las propiedades de TL del diamante dependen de las características físicas y químicas del precursor, así como de la morfología del sustrato, habiendo muchos parámetros a determinar para lograr la reproducibilidad y homogeneidad de las películas de diamante. A pesar del progreso en la síntesis de

películas de diamante con mezclas de gases por la técnica CVD, son pocos los trabajos reportados sobre la síntesis de diamante usando compuestos orgánicos líquidos como precursor [35-40].

#### **4.4 Modelo de energías**

Una explicación de las propiedades de Termoluminiscencia TL observadas en un material puede ser derivada de la teoría de energía de banda en los sólidos. En un semiconductor o aislante ideal cristalino, la mayoría de los electrones radican en la banda de valencia, la siguiente banda de mayor energía que los electrones pueden ocupar es la banda de conducción, separada energéticamente de la banda de valencia por la ya conocida banda prohibida o band gap en inglés.

Los defectos existentes en un cristal o las impurezas son causantes de que el electrón adquiera energía y tenga la probabilidad de escapar de la zona de valencia. Un modelo simple para explicar el fenómeno de TL es considerar dos niveles, uno situado bajo la banda de conducción y el otro situado encima de la banda de valencia, Figura 14.

El nivel superior indicado por T está situado por encima del nivel de equilibrio de Fermi ( $E_f$ ), vacío en equilibrio (antes de exponer la muestra a radiación), el otro nivel indicado por R es un potencial de retención o trampa de huecos y funciona como un centro de recombinación [41].

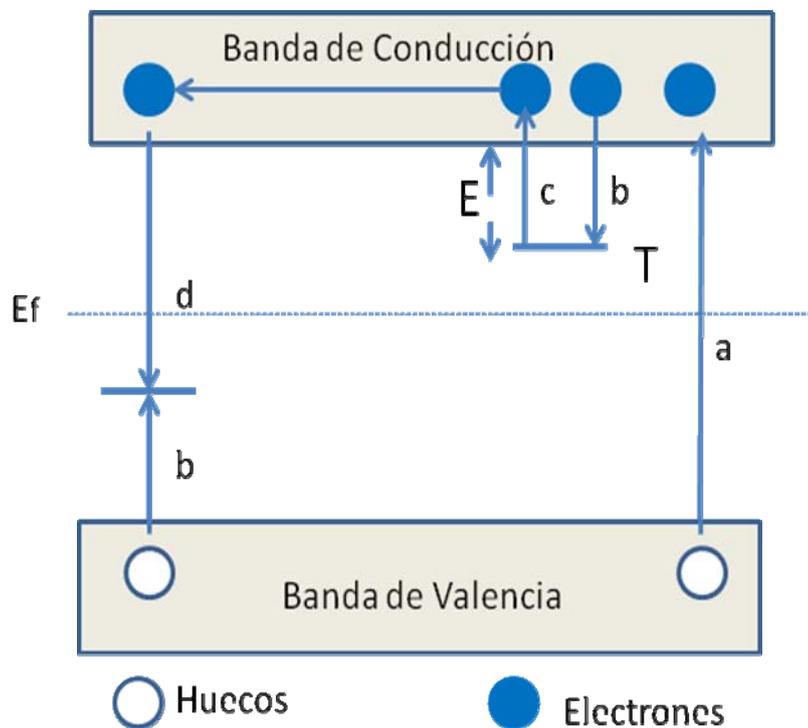


Imagen tomada de Radiation Measurements 41 (2007) 545–556

Figura 14. Modelo de energía de bandas mostrando las transiciones electrónicas en un material TL.

La energía de absorción radiante con  $h\nu$  mayor que  $E_g$  da como resultado la ionización de los electrones de valencia, produciendo electrones y huecos los cuales después de la termalización producen electrones libres en la

banda de conducción (transición a). Los portadores de carga libre se recombinan entre sí o quedan atrapados.

En el caso de recombinación directa, el caso más simple, una cantidad de energía es liberada la cual excita un centro luminiscente (el cual puede coincidir con un centro de recombinación). El centro luminiscente se relaja (regresa a su estado base) emitiendo luz. El fenómeno de recombinación directa de electrones libres y huecos bajo la emisión de luz es llamado radioluminiscencia. En semiconductores y aislantes un cierto porcentaje de cargas son atrapadas: los electrones en T y los huecos en R (transición b).

La probabilidad por unidad de tiempo de que un electrón se libere de la trampa es descrita por la ecuación de Arrhenius.

$$P = s \exp(-E/kT)$$

Donde  $p$  es la probabilidad por unidad de tiempo,  $s$  es un factor de frecuencia o un factor de escapamiento. En este modelo simple,  $s$  es considerada como una constante, es decir, independiente de la temperatura, con un valor del orden de la frecuencia de la vibración de la red,  $10^{12}$  a  $10^{14} \text{ s}^{-1}$ .

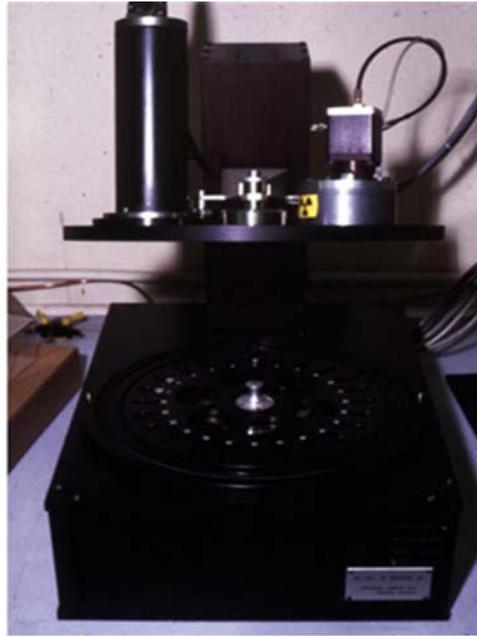
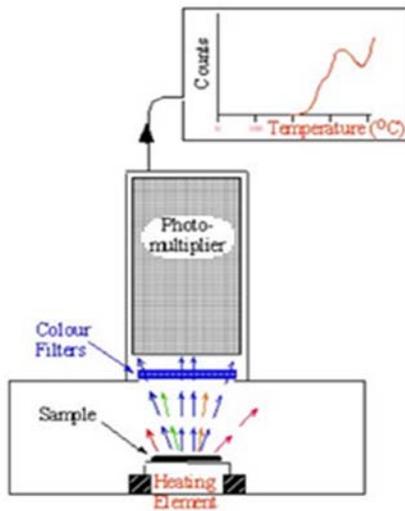
$E$  es llamada la profundidad de la trampa o energía de activación, es la energía necesaria que necesita liberar un electrón de la trampa a la banda de conducción,

k es la constante de Boltzman ( $8.617 \times 10^{-5}$  eV/K, y T es la temperatura absoluta.

#### **4.5 Equipo para experimentación**

En esta investigación se utilizó una unidad Risø TL/OSL modelo TL/OSL-DA-20 equipada con una fuente de radiación beta  $^{90}\text{Sr}$  para llevar a cabo las irradiaciones y mediciones de TL, Figura 15. La dosis de irradiación fue a razón de 5 Gy/min a temperatura ambiente ( $\approx 295$  K (22 °C)). Las lecturas de TL se llevaron a cabo bajo una atmosfera de  $\text{N}_2$  con calentamiento a razón de 5 K/s.

## Thermoluminescence



Imágenes : Dr. Rodolfo Bernal et al

Figura 15. Diagrama esquemático y foto del sistema de termoluminiscencia

# Capítulo 5

## RESULTADOS Y DISCUSION

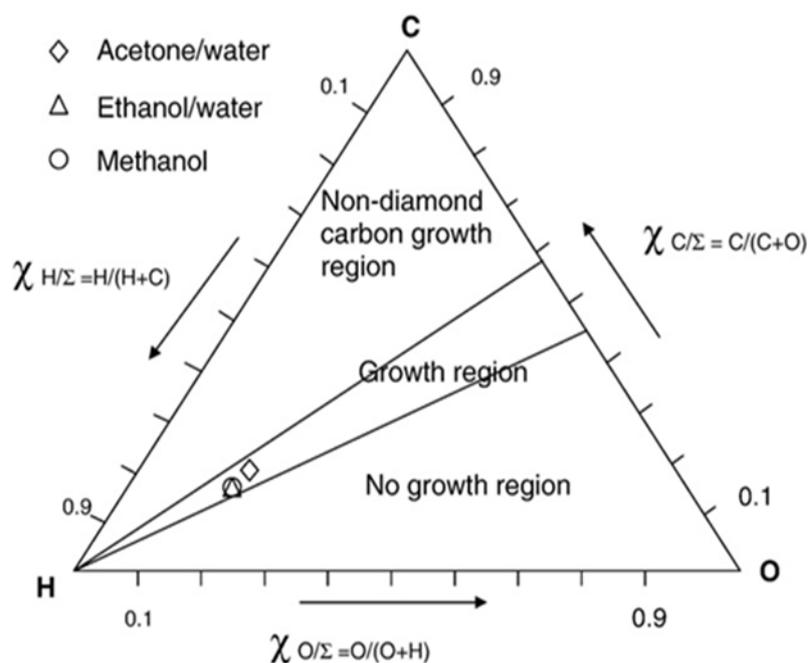
### 5.1 Síntesis de películas de diamante

El interés científico en el proceso de las películas de diamante no solamente radica en sus aplicaciones, sino en la necesidad de explicar la formación improbable del diamante bajo condiciones aparentemente meta estables . Termodinámicamente el grafito es la fase más estable del carbón a temperatura y presión ambientales.

Los complejos procesos químicos y físicos que ocurren durante la síntesis del diamante mediante las técnicas CVD han tratado de ser explicados, por ejemplo, se dice que la presencia de átomos de hidrógeno producidos como resultado de la activación del precursor juega un papel importante en la cinética de formación [42,43].

Por otro lado, de acuerdo al estudio estadístico realizado por Bachmann et al [20], la síntesis de diamante es independiente de la

técnicas de depósito CVD o de los precursores y ocurre solo cuando la composición de los precursores, sobre todo la relación atómica carbón-hidrógeno-oxígeno, cumplen con cierta condición, en este caso que estén dentro de la zona de crecimiento marcado en el diagrama CHO de Bachmann, Figura 16.



J. Morales et al. / Surface & Coatings Technology 203 (2008) 610–613

Figura 16. Representación atómica de acetona/agua, etanol/agua y metanol en el diagrama de Bachmann.

En este trabajo de investigación, para cumplir con una de las condiciones en los precursores, se eligió acetona, etanol y metanol y la

composición atómica se ajustó con agua para que la relación CHO permaneciera en la región de crecimiento de diamante en la sección del diagrama ternario de fases [44].

El agua es una fuente de hidrógeno y oxígeno, ambos elementos son importantes en la síntesis, el hidrógeno juega un papel en la formación del diamante, ya que es adsorbido y desorbido por los átomos de carbono  $sp^2$  y  $sp^3$ , sin embargo, la reacción es más rápida con el carbono  $sp^2$  que con el  $sp^3$ , dando lugar a la formación de enlace covalentes C-C  $sp^3$ . El proceso de remoción del grafito es llevado a cabo en un proceso separado al crecimiento de diamante.

Desde el punto de vista molecular, el oxígeno proveído por el agua puede formar radicales OH y oxígeno atómico, también participa en la formación de puentes de hidrógeno que propician la desorción del hidrógeno en los metilos  $CH_3$  los cuales junto con el radical OH juegan un papel importante en la formación del diamante.

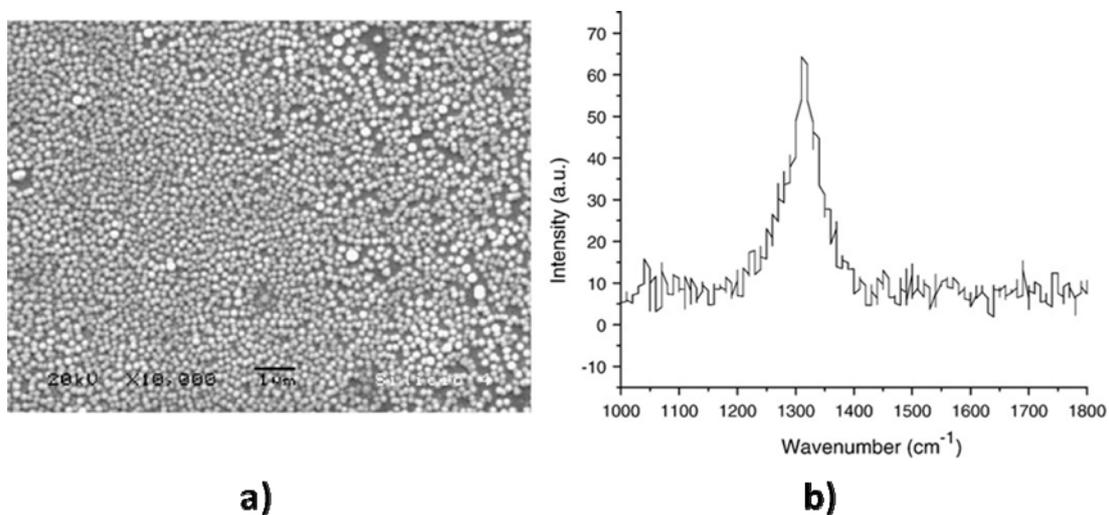
Los radicales activos, especialmente el  $CH_3$ , pueden reaccionar en la superficie del sustrato formando enlaces primarios e iniciando el embrión y posteriormente nuclear con enlaces  $sp^3$ , el tipo de enlace entre los metilos y el sustrato depende del material de este. En la

superficie de los nano y micro cristales existen enlaces C-H, haciendo que la estructura de los microdiamantes sea más estable, es decir, evita la formación de grafito del diamante ya formado [45].

Por otro lado, cuando se emplea solo metanol como precursor, los metilos  $\text{CH}_3$  se enlazan a través de orbital  $\text{sp}^3$  activado, el radical OH ayuda a la desorción de los hidrógenos catalizando aún más la reacción para formar el diamante, la relación atómica CHO en el metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) está dentro de la zona de crecimiento en el diagrama de fases de Bachmann et al, Figura 16.

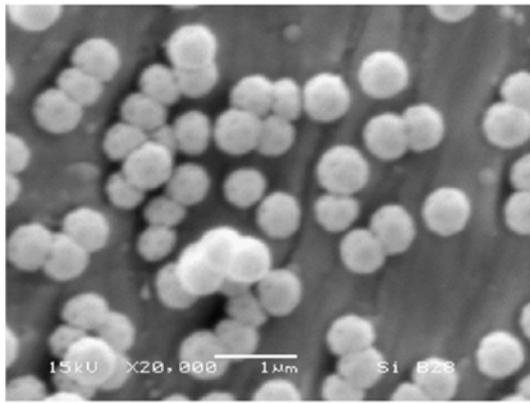
Las Figuras 17a, 18a, y 19a muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido, se observan micro diamantes que fueron depositados a una temperatura de  $850\text{ }^\circ\text{C}$  sobre sustratos de silicio y los precursores empleados fueron acetona y agua, etanol y agua y metanol respectivamente en las proporciones mencionadas con anterioridad. En todos los casos, se evidencia la morfología de diamantes en forma de esfera, los micro cristales no exhiben alguna dirección preferencial de crecimiento, esto se debe a que la tasa de generación de sitios de nucleación está sobre saturada y la nucleación ocurre continuamente en distintas direcciones aleatoriamente. El proceso continuo de nucleación es causado por la saturación de especies generadas en el proceso de

evaporación flash y el calentamiento de las mismas para activación durante el transporte hacia el sustrato, donde las especies neutras formadas como CH<sub>4</sub> se activan con otras como OH y H<sub>2</sub>O para generar metilos CH<sub>3</sub> y continuar con el proceso de nucleación y crecimiento con enlaces C-C sp<sup>3</sup>, esto también por las características propias de la técnica PLICVD.

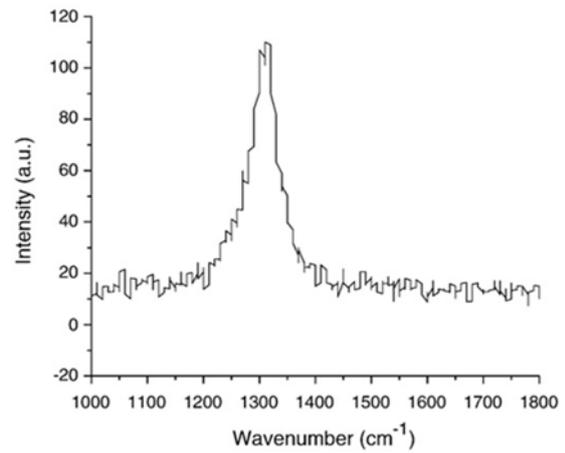


**a)**  
J. Morales et al. / Surface & Coatings Technology 203 (2008) 610–613

Figura 17. a) Micrografía de MEB y b) Espectroscopía Raman, microdiamantes sobre silicio, precursor acetona/agua.



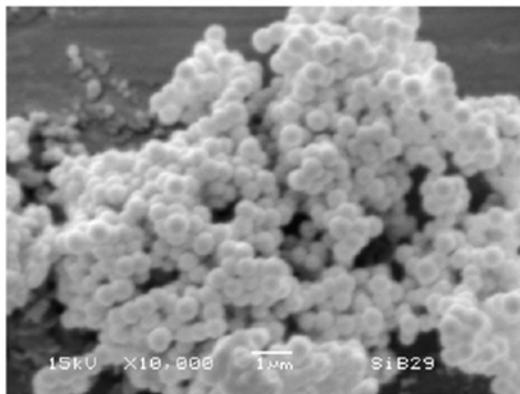
**a)**



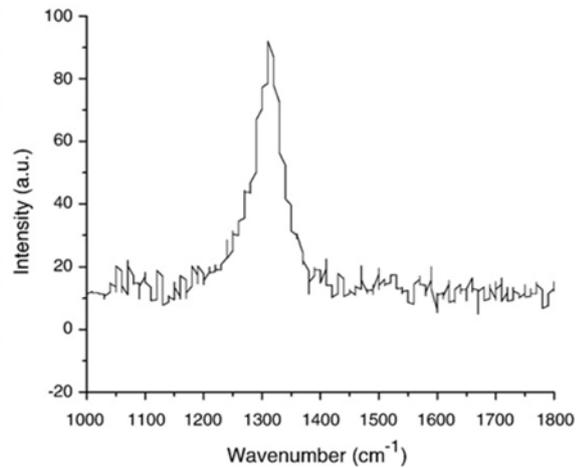
**b)**

J. Morales et al. / Surface & Coatings Technology 203 (2008) 610–613

Figura 18. a) Micrografía de MEB y b) Espectroscopía Raman, microdiamantes sobre silicio, precursor etanol/agua.



**a)**



**b)**

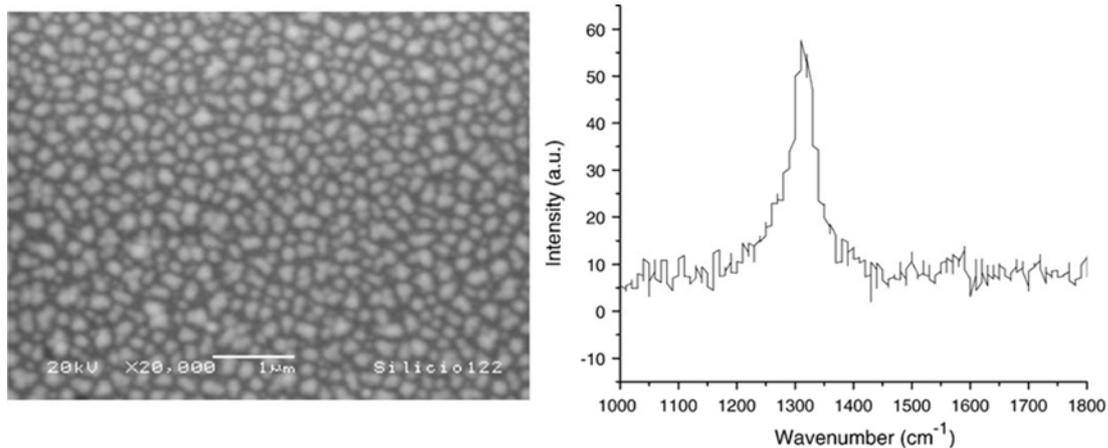
J. Morales et al. / Surface & Coatings Technology 203 (2008) 610–613

Figura 19. a) Micrografía de MEB y b) Espectroscopía Raman, microdiamantes sobre silicio, precursor metanol.

Por otro lado, un problema asociado en la producción de diamante sintético por la técnica CVD es la formación de otras fases como grafito, el cual restringe el uso de la película en la fabricación de dispositivos electrónicos. La Espectroscopía Raman (ER) es ideal en el estudio de las películas delgadas de diamante, ya que se pueden determinar las fases de diamante y grafito formadas, aun que la fase de grafito este en baja proporción, es posible determinarla ya que la sensibilidad para detectar grafito con ER es 50 veces mayor que para el diamante, Figuras 17b, 18b, y 19b muestran los espectros Raman correspondientes.

En todos los casos mostrados, el espectro Raman muestra un máximo característico de la presencia de diamante a  $1332\text{ cm}^{-1}$ , también se aprecia que la formación de grafito y carbón es casi nula, debido a que no aparecen los picos correspondientes de estas fases [46,47]. En estos espectros Raman no aparecen picos a  $1140$  y  $1470\text{ cm}^{-1}$  que normalmente aparecen en otras técnicas de alta temperatura y que se presume que aparecen en películas manométricas de diamante con cristales de  $(5\text{--}100\text{ nm})$  según los autores de estas técnicas [48-50].

El crecimiento de los microcristales de diamante sobre la superficie son limitados por la densidad de núcleos, crecen hasta formar una película continua de diamantes, en algunos casos, cuando la densidad de núcleos sobre la superficie es baja, los cristales de diamante son más grandes, pero no alcanzan a formar una película. Sobre los cristales crecidos en la superficie se generan nuevos núcleos y se puede de esta manera hacer películas de mayor espesor, las propiedades de las películas dependen del espesor y del diámetro de los cristales con las que fueron formadas. La Figura 20, muestra una película de diamante formada a una temperatura de 850°C, para esto se utilizó una solución de acetona y agua a razón de 2:1 en volumen, se puede apreciar la coalescencia de los microcristales de diamante, ya que el espectro Raman así lo demuestra en la misma figura.



J. Morales et al. / *Surface & Coatings Technology* 203 (2008) 610–613

Figura 20. Micrografía de MEB y Espectroscopía Raman, película de diamantes sobre silicio, precursor acetona/agua.

## 5.2 Películas de diamante a partir de Tequila.

Los precursores que se emplearon en esta investigación son soluciones orgánicas de etanol, acetona y metanol, se mezclan con agua para que las razones atómicas CHO estén en la región de crecimiento en el diagrama de fases propuesto por Bachmann, Tabla III. Resulta que las proporciones de agua y etanol calculadas son similares a las del Tequila, Figura 21. Con base en lo anterior y que el Tequila sin adicionarle algún otro elemento cumple con las condiciones mencionadas en el Capítulo 3 de esta tesis para transformarse en

diamante, se tomó la decisión de utilizarlo como precursor en el sistema PLICVD.

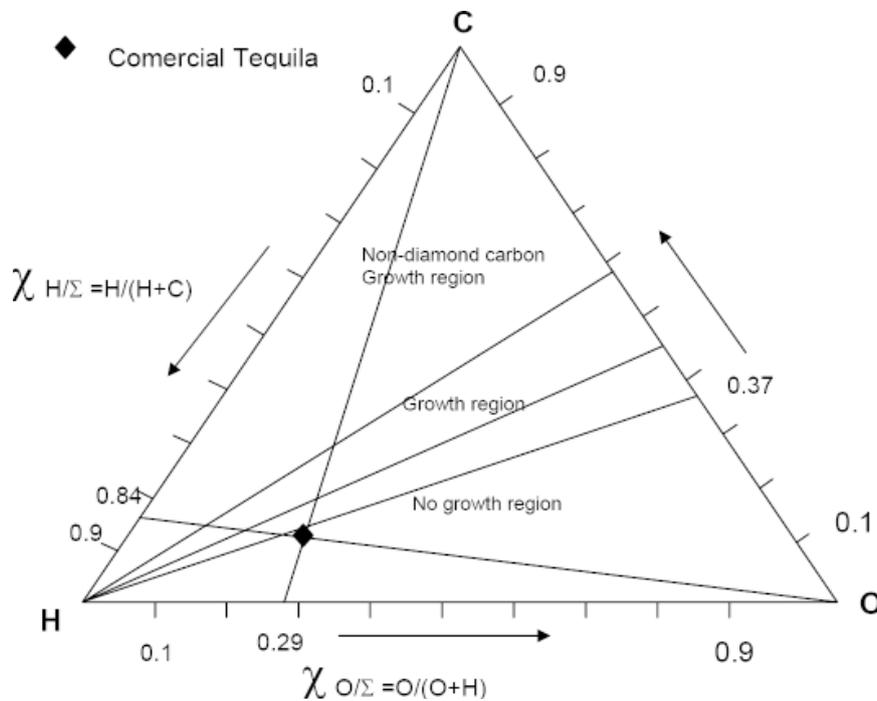


Figura 21. Representación del Tequila en el diagrama ternario de Bachmann.

El tequila empleado para la síntesis de diamante se inyectó a una dosis de  $6.26 \times 10^{-3}$  mL por pulso de una presión alta (4-5 psi) a una zona de baja presión (10 Torr) en un flujo de argón a 280°C. Antes de ser evaporado, el Tequila consiste básicamente de etanol y agua, pero también de pequeñas cantidades de otras sustancias como aromáticas que no son eliminados durante la doble destilación.

Durante el trayecto, el precursor incrementa su temperatura absorbiendo energía suficiente para que se disocien las moléculas de etanol y agua, como se mencionó, el etanol provee el carbón para la formación del diamante y el agua el oxígeno e hidrógeno necesarios para que ocurra la reacción, sin embargo los componentes extra que contiene el Tequila, como aromas, se desconoce la función que ejercen durante este proceso, se pudiera pensar que actúan como agentes nucleantes para formar Nanodiamantes, Figura 22.

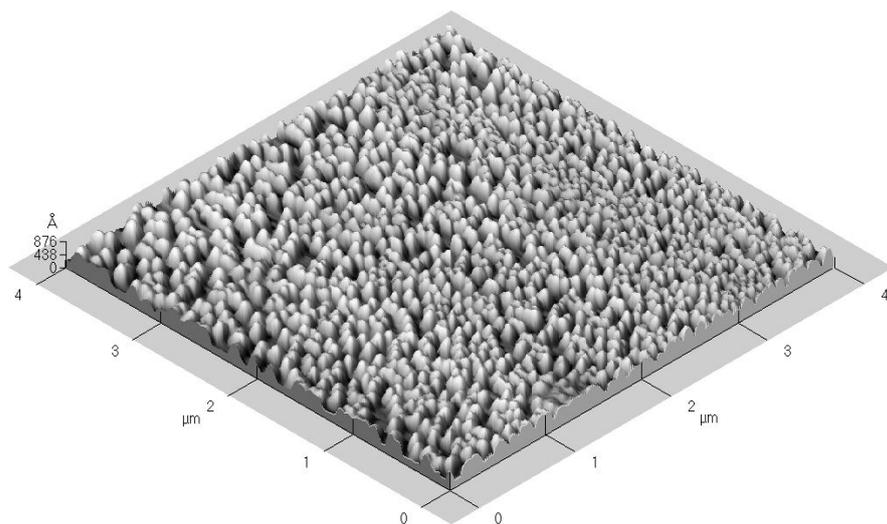


Figura 22. Foto de Nanodiamantes a partir de Tequila con microscopio de fuerza atómica.

La temperatura del reactor activa el sustrato, en caso del silicio, se activan los orbitales 3s y 3p para formar enlaces covalentes primitivos con los orbitales híbridos del carbón  $sp^3$ . La energía superficial del

sustrato es proporcional a la temperatura del mismo, incrementándose la movilidad y la tasa de formación de embriones y núcleos, adicionalmente, la rugosidad del sustrato favorece el proceso de nucleación [51,52].

Un problema común en la producción de diamantes por CVD es la presencia de la fase grafito. La Espectroscopía Raman es una técnica muy poderosa ampliamente usada para distinguir o determinar las energías de enlaces químicos de cada fase presente en un material (tales como grafito y diamante). Debido a la eficiencia del Raman para detectar grafito, 50 veces mayor que para detectar diamante, pequeñas cantidades de grafito se pueden detectar fácilmente.

La Figura 23, exhibe un espectro Raman de una película de Nanodiamantes obtenida como se describió anteriormente, esta muestra una banda o pico localizado cerca de  $1332\text{ cm}^{-1}$ , el cual es característico de un diamante de buena calidad y se atribuye al modo del fonón de primer orden [46]. De acuerdo a las mediciones Raman no se observa grafito en la muestra [53].

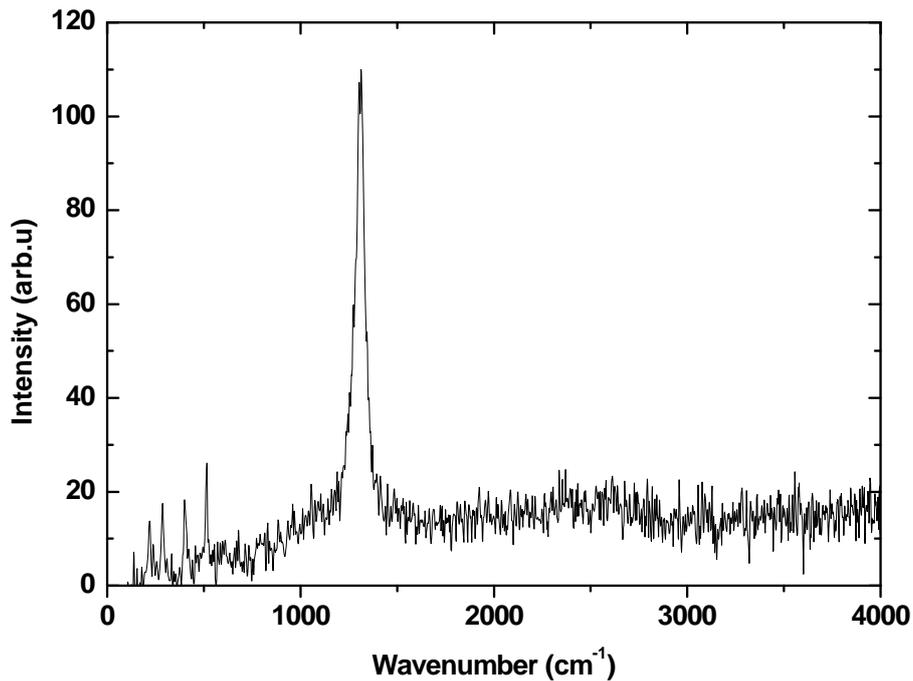


Figura 23. Espectro Raman de películas crecidas con Tequila, ilustra un máximo a  $1332\text{ cm}^{-1}$ .

Ha sido posible en esta investigación la síntesis de películas de diamante sobre diferentes sustratos como silicio, Figura 24 y sobre sustratos de acero inoxidable tipo 304, Figura 25, empleando precursores orgánicos como acetona/agua, etanol/agua, metanol y Tequila. Los respectivos espectros de Raman, Figura 26 y Figura 27 muestran los picos característicos del diamante y casi nula la formación de fase carbón.

Los espectros Raman correspondientes no muestran los modos a 1140 y 1490  $\text{cm}^{-1}$ , solo se presenta el modo de diamante a 1332  $\text{cm}^{-1}$ . Los modos Raman a 1140 y 1490  $\text{cm}^{-1}$  no aparecen en la formación de películas de diamante nanocristalino sintetizados con Tequila.

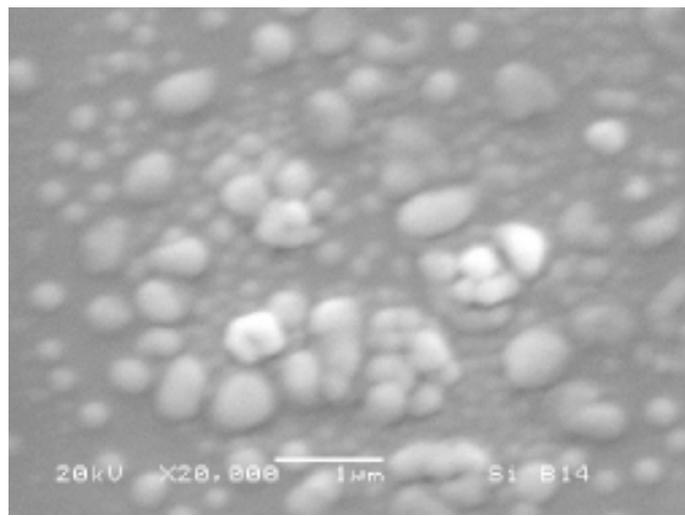


Figura 24. Microdiamantes sobre silicio vistos con microscopio electrónico de barrido.

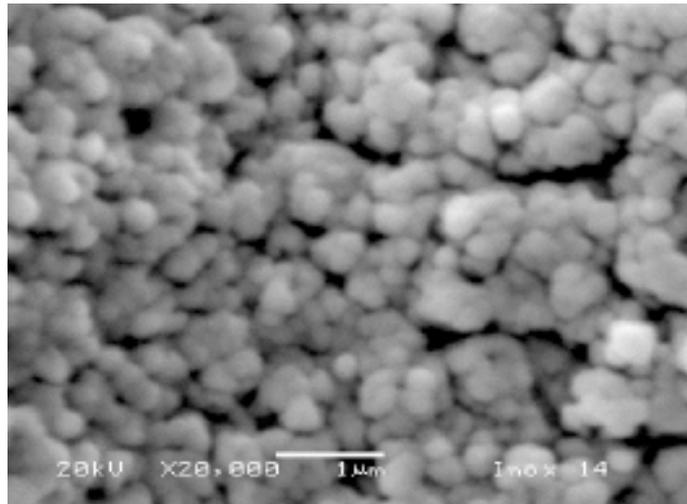


Figura 25. Microdiamantes sobre acero inoxidable t.304, vistos con microscopio electrónico de barrido.

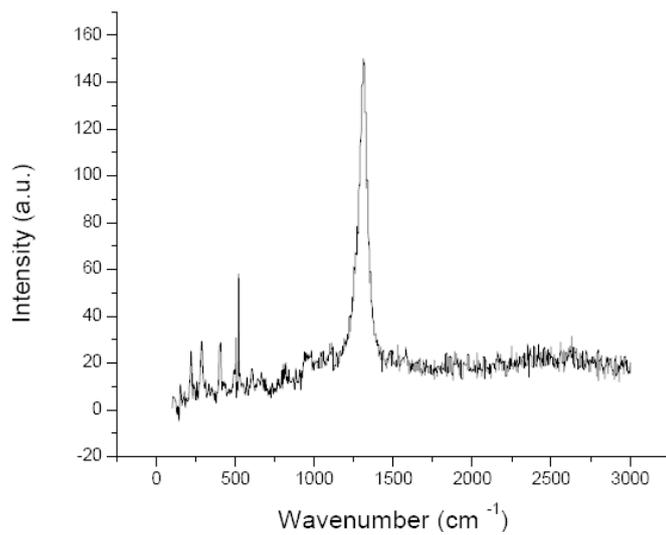


Figura 26. Espectro Raman para películas de diamante sobre silicio.

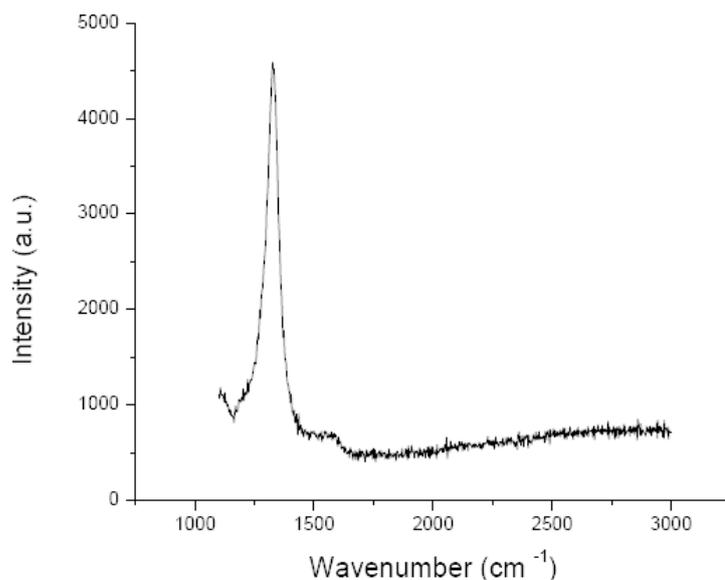


Figura 27. Espectro Raman para películas de diamante sobre acero inoxidable tipo 304.

### 5.3 Termoluminiscencia y dosimetría

La figura 28 muestra las curvas de TL y brillo de las películas de diamante expuestas a radiación beta para dosis en el rango de 100 a 1600 Gy. Se puede observar que la emisión de TL incrementa cuando aumenta la dosis, teniendo un máximo a 170 y 350 °C, y no se observa saturación en la respuesta de TL para las dosis empleadas. Los máximos de TL son aplicables para dosimetría, el intervalo de dosis

mostrado incluye las aplicaciones clínicas. No se observan cambios en los máximos de TL cuando se incrementa la dosis, lo cual indica que el proceso involucrado es de primer orden en las películas de diamante sintetizado con Tequila. Procesos de TL que involucran cinética de primer orden, cinética de primer y segundo orden mezclados en diamante han sido reportados.

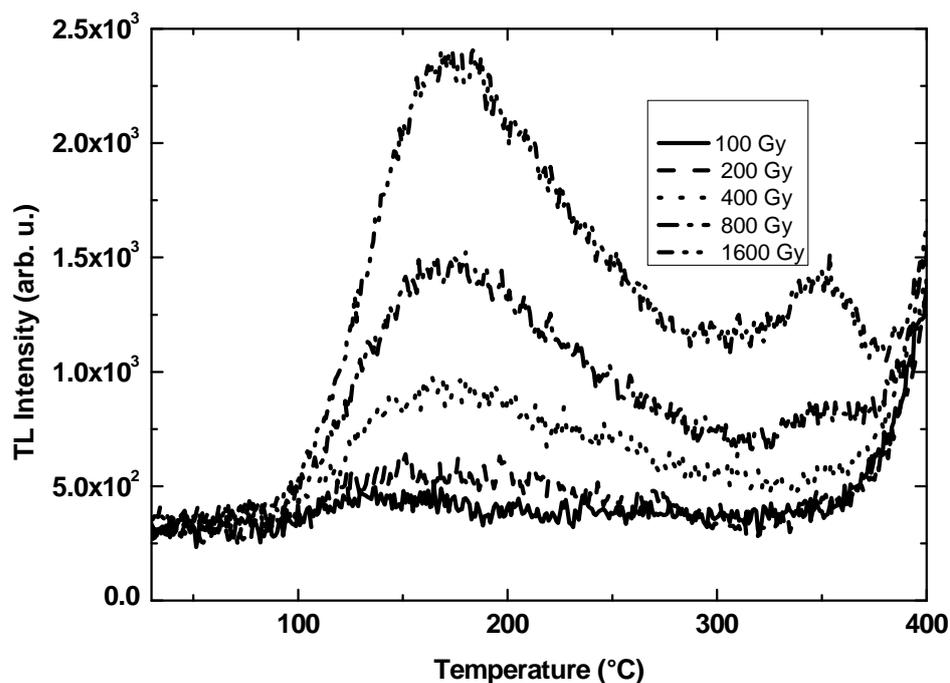


Figura 28. Grafica de brillo de una película de diamante a partir de Tequila.

Una propiedad deseable en un dosímetro de TL es que exhiba una

relación lineal entre la intensidad de TL y la dosis, tanto la superlinealidad como la sublinealidad en saturación pueden generar problemas de sub o sobre estimación respectivamente. La característica de no-linealidad no es obstáculo para que un dispositivo sea empleado como dosímetro, sin embargo, se requiere de una excelente calibración y correlación, lo que incrementa el error en la medición, y la reutilización del dispositivo es menos confiable o recomendable [54].

La Figura 29 muestra la TL integrada como función de la dosis de irradiación, como se ha puntualizado, para propósitos de dosimetría es preferente un comportamiento lineal. La mayoría de los materiales sufren daño por radiación a dosis mayores de 100 Gy , por lo que es necesario el desarrollo de nuevos materiales fosforados que se puedan utilizar como dosímetros para altas radiaciones. La dependencia lineal de la respuesta de TL indica que las películas de diamante analizadas en este trabajo no sufrieron daño con dosis de hasta 1600 Gy , y por lo tanto, son buenos prospectos para el desarrollo de dosímetros de alta intensidad de radiación. El intervalo de dosis empleadas aquí son superiores a las reportadas en otros trabajos donde se emplean películas de diamante.

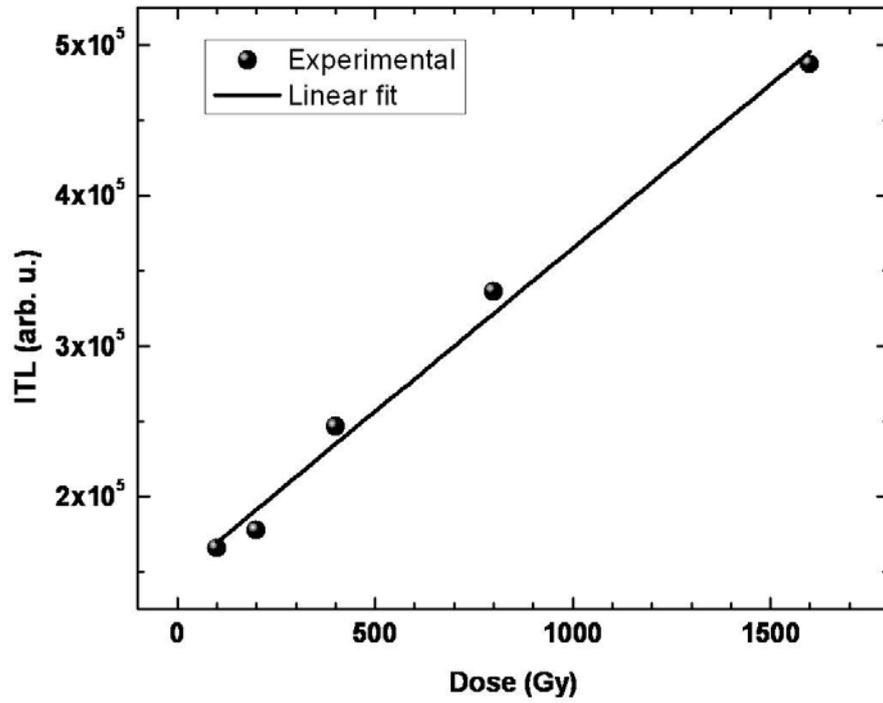


Figura 29. Grafica de termoluminiscencia integrada de una película de diamante a partir de Tequila.

# Capítulo 6

## CONCLUSIONES

En esta investigación se ha utilizado con éxito la técnica de Depósito de Vapores Químicos con Inyección Pulsada de Líquidos (DVQIPL) para sintetizar películas de diamante.

Se utilizaron por vez primera soluciones de acetona y agua, etanol y agua, metanol y Tequila como precursores para la formación de micro y nano diamantes.

Las películas de diamante sintetizadas presentan excelente pureza, ya que no se presentan otras fases indeseables como grafito.

La técnica DVQIPL presenta buena reproducibilidad y control sobre los parámetros experimentales y es factible escalar esta para producciones industriales.

La cinética de nucleación y el crecimiento dependen de los parámetros experimentales y los precursores involucrados, pero también dependen del sustrato.

Con este trabajo se puede redefinir los límites en la región de crecimiento en el diagrama de Bachmann. También se postuló una segunda condición para los precursores líquidos.

Los precursores encontrados para producir diamante son económicos y fáciles de manejarlos, no requieren de envases especiales.

Se puede concluir que las películas de nanodiamantes sintetizadas con Tequila mediante la técnica PLICVD son prometedoras para el desarrollo de detectores y dosímetros de radiación alfa.

## REFERENCIAS

- [1] Niels Bohr, Philosophical Magazine, Series 6, Volume 26, July 1913, p, 1-25, "On the Constitution of Atoms and Molecules"
- [2] Harold Hart, Leslie E. Craine, David J. Hart, Christopher M. Hadad, Química Orgánica, Decimosegunda edición, ISBN: 978-84-481-5657-2 McGraw-Hil Interamericana de España, S.A.U.
- [3] Structure and Bonding in Carbon Materials, Brian McEnaney, Department of Materials Science & Engineering, University of Bath, Bath, BA2 7AY, United Kingdom.
- [4] Karl E. Spear, Diamond-Ceramic Coating of the Future, Journal of the American Ceramic Society-Spears., Vol.72, No.2, p 171-191 ,(1989)
- [5] Paul W. May, Diamond thin films: a 21<sup>st</sup>-century material ,Phil. Trans. R. Soc. Lond. A(2000) 358, 473-495.
- [6] M. Miyake et al. /Thin Solid Films 515 (2007) 4258-4261
- [7] Kamo,M., Sato, Y., Matsumoto, S. & Setka, The physics of diamond, J.Cryst. Growth, 62, 64, N.(1983).
- [8] Kamo,M., Sato, Y., Matsumoto, S. & Setka, Hot Filament method or growing high purity diamond, US Patent No. 4 434 188 N.(1984).
- [9] A. Tallaire, J. Achard, A. Secroun, O.De Girse, F. De Weerd, J. Barjon, F.Silva, A. Gicquel. Multiple growth and characterization of thick diamond. Journal of Crystal Growth 291 (2006) 533–539.
- [10] A. Castañeda, L.M. Apátiga, R. Velazquez , V.M. Castaño. Micropositioning device for automatic alignment of substrates for industrial-scale thin film deposition. Journal Assambly Automation, Year 2001, Vol. 21, Issue 4, Page 336-341, ISSN: 0144-5154
- [11] Minglong Zhang, Yiben Xia, Linjun Wang, Beibel Gu, Quingfeng Su, Yanyan Lou. Effects of the depositions conditions and annealing process

on the electric properties of hot-filament CVD diamond films. *Journal of Crystal Growth* 274(2005) 21-27.

- [12] P.W. May, N.M. Everitt, C.G. Trevor, M.N.R. Ashfold and K.N. Rosser. Diamond deposition in a hot- filament reactor using different hydrocarbon precursor gases. *Applied Surfaces Science* 68(1993) 299-305. North Holland.
- [13] Masato Miyake, Akihisa Ogino, Masaaki Nagatsu. Characteristics of nano-crystalline diamond films prepared in Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> microwave plasma. *Thin Solid Films* 515(2007) 4258-4261.
- [14] Sudip Adhikari, Ashraf M.M. Omer, Sunil Adhikary, Mohamad Rusop, Hideo Vehida, Masayoshi Umeno. Diamond -like carbon thin films grown by large-area surface-wave mode microwave plasma CVD. *Diamond & Related Materials* 15 (2006) 913-916.
- [15] X.C. He, Z.M. Zhang, H.S. Shen, G.Y. Li. Surface Structure characterization of WC-Co substrate by hot filament. *Diamond and Related Materials* 5(1996) 83-85.
- [16] C. Dubourdieu, M. Rosina, M. Audier, F. Weiss, J.P. Sénateur, E. Dooryhee, J.L. Hodeau. Application of pulsed liquid-injection MOCVD to the growth of ultrathin epitaxial oxides for magnetic heterostructures. *Thin Solid Films* 400(2001) 81-84.
- [17] L.M. Apátiga, E. Rubio, E.Rivera, V.M. Castaño. Surface morphology of nanostructured rutile thin films prepared by Pulsed Liquid Injection MOCVD. *Surface & Coating Technology*, 2006, Vol. 201, Issue 7,(2006), p. 4136-4138.
- [18] L.M. Apátiga, J. Morales and V.M. Castaño. CVD REACTOR TO GROW DIAMOND FILMS FROM AN ORGANIC PRECURSOR IN A PULSED LIQUID INJECTION MODE. *Memorias del congreso SOMIXXII, 2007, ISBN 970-32-2673-6A.*
- [19] J. Morales, L.M. Apátiga and V.M. Castaño. SYNTHESIS OF DIAMOND THIN FILMS UNDER DIFFERENT EXPERIMENTAL CONDITIONS BY PULSED LIQUID INJECTION CVD USING A MIXTURE OF ACETONE AND WATER AS PRECURSOR. *Memorias del congreso SOMIXXII, 2007, ISBN 970-32-2673-6A.*

- [20] Peter K. Bachmann , Dieter Leers and Hans Lydtin, Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition. *Diamond and Related Materials*, 1 (1991) 1-12.
- [21] Hao Wang, Ming-Rong Shen, Zhao-Yuan Ning, Chao Ye, Hai-Yan Dang, Chuan-Bao Cao, He-Sun Zhu. Deposition of unhydrogenated diamond-like amorphous carbon films by electrolysis of organic solutions. *Thin Solid Films* 293 (1997) 87-90.
- [22] Z. Sun, X. Shi, X. Wang, Y. Sun. Synthesis of diamond via low pressure polymer precursor using microwave plasma-two dimensional growth phenomena. *Materials Science and Engineering B47* (1997) 167-170.
- [23] P. W. May, C.A. Rego, R.M. Thomas, M.N.R. Ashfold and K. N. Rosser, N.M. Everitt. CVD diamond wires and tubes. *Diamond and Related Materials*, 3 (1994) 810-813.
- [24] Yukio Saito, Kouji Sato, Kenichi Gomi, Hiroshi Miyadera. Diamond synthesis from CO-H<sub>2</sub> mixed gas plasma. *Journal of Materials Science* 25 (1990) 1246-1250.
- [25] Yukio Saito, Kouji Sato, Hideaki Tanaka, Kazunori Fujita, Shinpei Matuda. Diamond synthesis from methane-hydrogen mixed gas using a microwave plasma. *Journal of materials Science* 23 (1988) 842-846.
- [26] S. W. S. McKeever, *Thermoluminescence of Solids* (Cambridge University Press Cambridge 1985).
- [27] R. Chen, S. W. S. McKeever, *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena* (World Scientific Singapore 1997).
- [28] J. W. Munford, L. M. Apatiga, J. I. Golarri, V. M. Castaño, *Mater. Lett.* 37, 330 (1998).
- [29] M. Zhang, Y. Xia, L. Wang, B. Gu, *Int. J. Mod. Phys. B* 37, 3198 (2004).
- [30] S. Preciado-Flores, M. Schreck, R. Meléndrez, V. Chernov, R. Bernal, C. Cruz-Vázquez, F. Brown, M. Barboza-Flores, *Phys. Stat. Sol. (a)* 202, 2206 (2005).
- [31] C. Descamps, D. Tromson, M. J. Guerrero, C. Mer, E. Rzepka, M. Nesladek, P. Bergonzo, *Diamond Relat. Mater.* 15, 833 (2006).
- [32] M. Benabdesselam, B. Serrano, P. Iaconi, F. Wrobel, D. Lapraz, J.

- Herrault, J. E. Butler, *Radiat. Prot. Dosim.* 120, 87 (2006).
- [33] M. Barboza-Flores, S. Gastéllum, E. Cruz-Zaragoza, R. Meléndrez, V. Chernov, M. Pedroza-Montero, A. Favalli, *Radiat. Meas.* 43, 379 (2008).
- [34] S. Potocky, A. Kromka, J. Potmesil, Z. Remes, V. Vorlicek, M. Vanecek, M. Michalka. Investigation of nanocrystalline diamond films grown on silicon and glass at substrate below 400 °C. *Diamond and Related Materials* (2006).
- [35] B. Gan, J. Ahn, Q. Zhang, S.F. Yoon, R. Meléndez, M. Barboza-Flores. Chemical vapor deposited diamond film ultraviolet thermoluminescence dosimeter. *Materials Letters* 56 (2002) 80-84.
- [36] S. Gastéllum, E. Cruz-Zaragoza. A. Favalli, R. Meléndez, V. Chernov, M. Barboza-Flores. Dose rate effects on the thermoluminescence properties of HFCVD diamonds. *Diamond & Related Materials* 17 (2008) 1283-1287.
- [37] Chi-Chang Liu, Tieh-Chi Chu, Sung-Yen Lin, Jao-Perng Lin. Indoor light on thermoluminescence of CVD diamond film used as a high-energy photon dosimeter. *Applied Radiation and Isotopes* 58 (2003) 89-94.
- [38] A. Bizzarri, F. Bogani, M. Bruzzi, S. Sciortino. Luminescence and conductivity studies on CVD diamond exposed to UV light. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 426(1999) 169-172.
- [39] Chi-Chang Liu, Jao-Perng Lin, Tieh-Chi Chu. Study of induced thermoluminescence in CVD diamond film by low-energy X-rays. *Applied Radiation and Isotopes* 59 (2003) 79-85.
- [40] M. barboza-Flores, S. Gastéllum, E. Cruz-Zaragoza, R. Melendez, V. Chernov, M. Pedroza-Montero, A. Favalli. *Radiation Measurements* 43 (2008) 379-382.
- [41] A. J.J. Bos. Theory of thermoluminescence. *Radiation Measurements* 41 (2007) S45-S56.
- [42] KE Spear. Diamond-Ceramic coating of the future. *J. Am Ceram. oc.*, 72:22, 171-191, 1989.

- [43] Tsan-Heui Chein, Yonhua Tzeng. CVD diamond grown by microwave plasma in mixture of acetone/oxygen and acetone/carbon dioxide. *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 1393-1401.
- [44] L.M. Apátiga, J. Morales. Synthesis of diamond films by pulsed liquid injection chemical vapor deposition using a mixture of acetone and water as precursor. *Thin Solid Films* 517 (2009) 3240-3242.
- [45] J. Morales, L.M. Apátiga, V.M. Castaño. Synthesis of diamond films from organic compounds by Pulsed Liquid Injection CVD. *Surface & Coating Technology* 203 (2008) 610-613.
- [46] Pham V. Houg. Structural studies of diamond films and ultrahard materials by Raman and micro-Raman spectroscopies. *Diamond and related Materials*, I (1991) 33-41.
- [47] K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, T. Horiuchi. Synthesis of diamond by use of microwave plasma chemical vapor deposition: Morphology and growth of diamond films. *Physical review* 13 1988 4067-4084.
- [48] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, P. Knoll, S. Bokova, N. Salk, B. Gunter. Evidence for trans-polyacetylene in nano-crystalline diamond films. *Diamond and related Materials* 12 (2003) 268-271.
- [49] J. Hu, Y.K. Chou, R.G. Thompson, J. Burgers, S. Street. Characterizations of nano-crystalline diamond coating cutting tools. *Surface & Coating Technology* 202 (2007) 1113-1117.
- [50] H. Kuzmany, R. Pfeiffer, N. Salk, B. Gunter. The mystery of the 1140 cm<sup>-1</sup> Raman line in nanocrystalline diamond films. *Carbon* 42 (2004) 911-917.
- [51] Jocelyn Achard, Alexandre Tallaire, Ricardo Sussmann, Francois Silva, Alix Gicquel. The control of growth parameters in the synthesis of high-quality single crystalline diamond by CVD. *Journal of Crystal Growth* 284 (2005) 396-405.
- [52] D. Doneddu, O.J. Guy, P.R. Dunstan, T.G.G. Maffei, K.S. Teng, S.P. Wilks, P. Iqbal, R.M. Clement, D. Twitchen. X-ray photoelectron spectroscopy studies on the formation of chromium contacts to single-crystal CVD diamond. *Surface Science*, (2008) 1135-1140.

- [53] Morales, J.; Bernal, Rodolfo; Cruz, C.; Salcido, E.; Castaño, Victor. Thermoluminescence of Tequila-based nanodiamond. Oxford University Press, Nov. 2009.
- [54] S.W.S. McKeever, Thermoluminescence of solids. Cambridge University Press, Cambridge 1985.

# **ANEXO I**

## **ARTICULOS PUBLICADOS EN ESTA INVESTIGACION**



## Synthesis of diamond films from organic compounds by Pulsed Liquid Injection CVD

J. Morales<sup>a,b</sup>, L.M. Apátiga<sup>b,\*</sup>, V.M. Castaño<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad S/N, C.P. 66450 San Nicolás Nuevo León, Mexico

<sup>b</sup> Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 1-1010, C.P. 76000 Querétaro, Qro, Mexico

### ARTICLE INFO

Available online 28 May 2008

#### Keywords:

Chemical vapor deposition  
Diamond films  
Liquid precursors

### ABSTRACT

Diamond films were deposited onto Si substrates by Pulsed Liquid Injection Chemical Vapor Deposition (PLICVD) by the flash evaporation of small micro-doses of acetone, ethanol and methanol into the evaporation zone, at 280 °C. The resulting vapor mixture is transported by a carrier gas into the high-temperature reaction chamber, where the diamonds nucleate and grow onto the substrate at 850 °C. The films, characterized by Raman spectroscopy and Scanning Electron Microscopy, show ball-shaped structures in the 200 to 500 nm range, as well as the characteristic Raman diamond band at 1332 cm<sup>-1</sup>. The effect of the experimental parameters is analyzed and discussed in terms of their crystallinity, composition, structure and morphology.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Diamond, one of the hardest materials known to date, possesses many other attractive properties which, due to the scarcity and high cost of natural diamond, have found limited practical applications, stimulating research into artificial methods for producing diamond. In particular, diamond has been produced in thin film form by a variety of Chemical Vapor Deposition (CVD) techniques. The CVD requires a mean of activating gas-phase carbon-containing precursor molecules, which can be achieved by a hot filament, an electric discharge, radiofrequency, microwave, etc. [1]. The CVD-produced diamond is comparable, in purity and properties, to its natural counterpart. The CVD processes involve a gas-phase reaction occurring above a hot solid substrate, which causes deposition onto the substrate surface at a pressure below atmospheric. In most CVD experiments, hydrocarbon gases, diluted in hydrogen at a very high percentage, are regularly used as carbon source [2]. However, despite the progress of engineered CVD diamond from gas mixtures, scarce work about the synthesis of diamond using liquid organic compounds as precursors has been reported to date [3–8]. In the present article, the nucleation and growth of diamond by the Pulsed Liquid Injection CVD (PLICVD) technique from different liquid precursors, including acetone, ethanol and methanol, are presented. The results are discussed in terms of the flash evaporation principle, characteristic of the PLICVD technique.

### 2. Experimental details

A vertical PLICVD reactor, originally designed to grow oxide layers and multi-layers of ceramic materials from the pulsed injection of small micro-doses of liquid precursors [9–11], was employed. The system was custom-designed and built using a quartz tube and stainless steel bodies connected through o-rings. A detailed description of the PLICVD reactor has been published elsewhere [10]. The operation principle is based on the instantaneous evaporation (flash evaporation) of small micro-doses of a liquid precursor, supplied by injectors, of the type used for fuel injection in internal combustion engines, into the evaporation zone at 280 °C. Once the injected micro-doses are instantaneously vaporized, they are transported towards the reaction chamber by a carrier gas (Ar), where the chemical reaction and film growth on the hot substrate occurs. The nucleation and growth of diamond basically depend on the precursor transformation from liquid to vapor, as well as on the chemical reactions in the vapor phase achieved just on the substrate surface, which are so fast that it effectively breaks down the constituent precursors into smaller reactive components.

Depositions were carried out onto small pieces of a silicon wafer at 850 °C. To enhance the density of nucleation sites, mechanical polishing with paper sand (grain size 0.2–0.5 μm) was performed. The organic compounds used as precursors were solutions of 30 ml of acetone/water at a ratio of 2:1 (vol.%), ethanol/water at 3.238:1 (vol.%) and pure methanol, injected at a frequency of two pulses per second (2 Hz). For each run, the total number of pulses was 4500, since the deposition time lasted about 37.5 min and a precursor micro-dose of 6.66 × 10<sup>-3</sup> ml per pulse was injected.

Surface morphology of the diamond deposits was examined with a JEOL Scanning Electron Microscope (SEM) model JSM-6060LV,

\* Corresponding author. Tel.: +55 442 238 1159; fax: +55 442 238 1165.  
E-mail address: [apatiga@servidor.unam.mx](mailto:apatiga@servidor.unam.mx) (L.M. Apátiga).

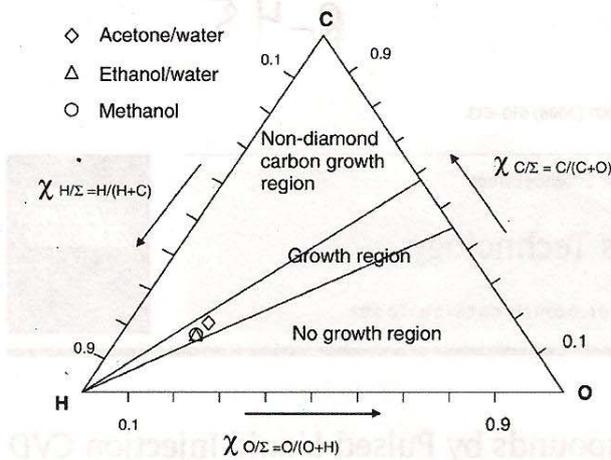


Fig. 1. Atomic C–H–O phase diagram for diamond deposition showing the diamond growth region and the corresponding coordinates of data points for the acetone/water, ethanol/water and pure methanol used as precursors.

operating at 20 kV, and the structure was characterized by a Dilor micro-Raman spectrometer with a 20 mW, 632 nm He–Ne laser equipped with a confocal microscope.

3. Results and discussion

Scientific interest in diamond CVD processes stems not only from the potential applications, but also from the need to explain the seemingly improbable growth of diamond under apparently metastable conditions. Thermodynamically, graphite, not diamond, is the stable phase of carbon at ambient pressures and temperatures. The complex chemical and physical processes, which occur during diamond CVD growth, comprise several interrelated features, among them one must mention the presence of hydrogen atoms, produced as a result of the precursor activation. Moreover, according to Bachman et al., the growth of diamond is independent of the deposition system or precursor and occurs only when the precursor composition lies into the diamond region in the ternary C–H–O phase diagram. The precursors composition employed here fall into the diamond domain within a well-defined field of the phase diagram, as Fig. 1 shows.

Over the range of experimental conditions explored here, diamonds could not be formed unless water was added to the acetone (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) and ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). The addition of water provides an additional source of hydrogen and oxygen, necessary for the formation

of diamond. The role of hydrogen is to etch both diamond and any non-diamond carbon form but, under typical CVD conditions, atomic H removes graphitic sp<sup>2</sup> carbon many times faster than it does diamond sp<sup>3</sup> carbon, resulting in a preferential growth of diamond rather than graphite, since the graphite removal process is performed in a separate cycle from the diamond growth [1]. From the molecular point of view, oxygen may lead to the formation of OH radicals and atomic oxygen. The formation of carbon-containing and non-carbon-containing species, such as methyl CH<sub>3</sub> and OH, plays an important role on the synthesis of diamond at the molecular level [1]. The stable hydrocarbon molecules do not react as to cause diamond growth. The reactive radicals, especially methyl, CH<sub>3</sub>, can diffuse to the substrate surface and react, forming the C–C bond necessary to produce the diamond structure. Diamond surfaces are largely terminated with C–H bonds under CVD conditions, which keep the sp<sup>3</sup> diamond lattice stable in order to prevent crosslinking and subsequent reconstruction of the surface back to graphite [6]. On the other hand, pure methanol (CH<sub>3</sub>OH) falls into the diamond region, so it was injected undiluted. Finally, the use of inert noble gases as carrier does not change the conditions of the C–H–O phase diagram of Fig. 1 [2].

Figs. 2a, 3a and 4a show SEM images of diamond microcrystals deposited at 850 °C on Si substrates using acetone/water, ethanol/water and pure methanol, respectively. In all cases, the ball-shaped diamond morphology is evident. The diamond microcrystallites do not exhibit any prominent faceting during growth. Microcrystalline diamond grains develop because new nucleation sites occur continuously during growth due to the pulsed character of the PLICVD technique. Continuous re-nucleation is caused by a supersaturation process of the growth species created from the flash evaporation process and its rapid transport to the reaction chamber, where H atoms react with neutral species, such as CH<sub>4</sub> to create active radicals like CH<sub>3</sub>, which attach to suitable surface sites, to form the C–C bonds necessary to propagate the diamond lattice.

Once diamond crystallites have nucleated on the substrate surface, growth proceeds in three dimensions until the crystallites coalesce, forming a continuous film that grows upwards. Moreover, new nucleation occurs simultaneously with the growth of the “old” crystallites. Fig. 5a shows a diamond film formed at 850 °C from an acetone/water mix at a rate of 2:1 (vol.%). As observed in this figure, the diamond film is produced from the coalescence of the diamond ball-like microcrystallites.

On the other hand, a common problem associated to the production of synthetic diamond by the CVD techniques is the incorporation of non-diamond carbon impurities on the diamond structure, such as graphite, which restrict its use for the fabrication of electronic devices. Raman spectroscopy studies of diamond films are

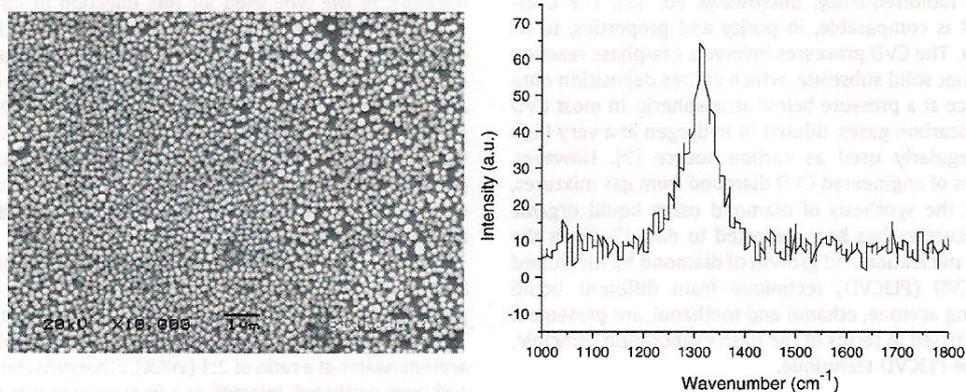
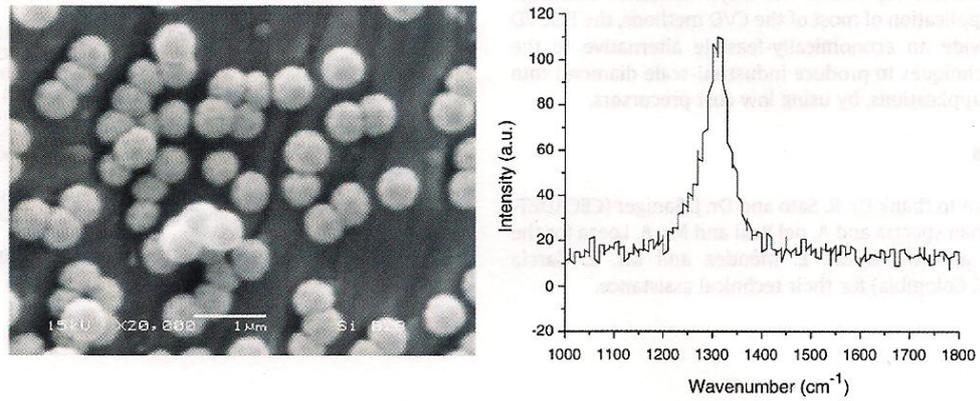
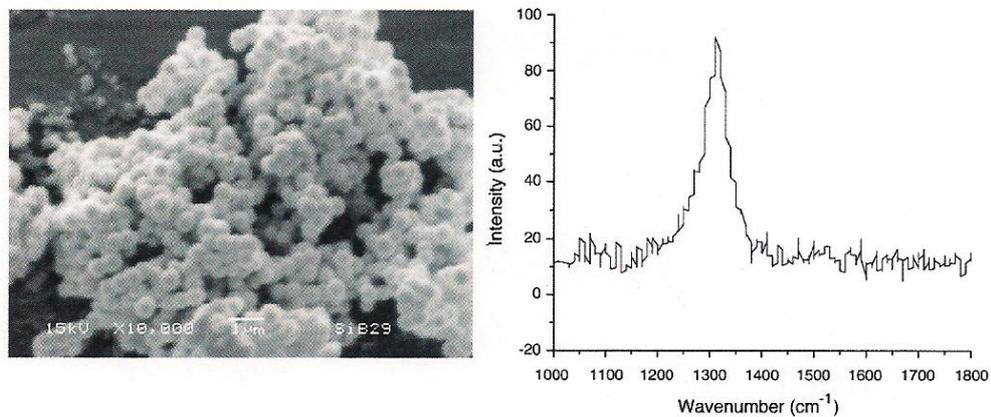


Fig. 2. SEM image of diamond microcrystals grown at 850 °C on a silicon substrate from acetone/water and its corresponding Raman spectrum, showing that microcrystalline regions are predominant in the film.



**Fig. 3.** SEM image of diamond microcrystals grown at 850 °C on a silicon substrate from ethanol/water and its corresponding Raman spectrum, showing that microcrystalline regions are predominant in the film.



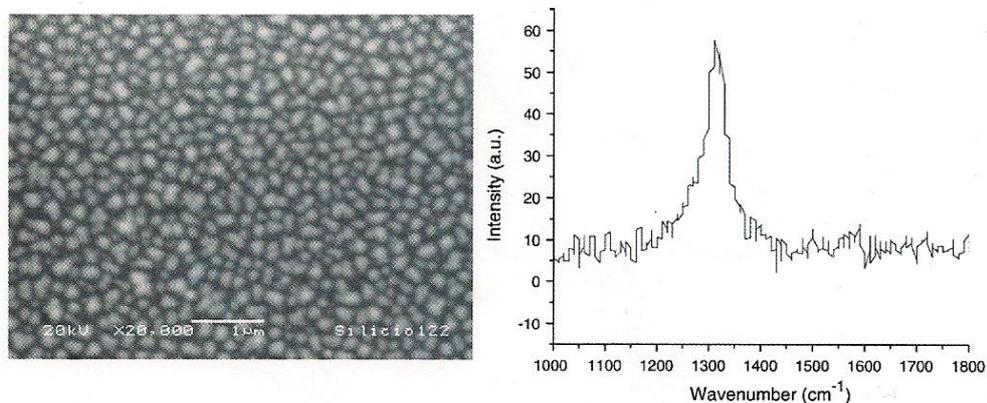
**Fig. 4.** SEM image of diamond microcrystals grown at 850 °C on a silicon substrate from pure methanol and its corresponding Raman spectrum, showing that microcrystalline regions are predominant in the film.

especially useful for the determination of diamond and non-diamond carbon features, since the Raman scattering efficiency for the graphite is over 50 times greater than that for the diamond, so small amounts of non-diamond carbon can be readily detected. Figs. 2b, 3b, 4b and 5b show the corresponding Raman spectrum. In all cases, the spectra display the typical Raman band at  $1332\text{ cm}^{-1}$  of diamond, suggesting a very low non-diamond carbon content [12,13]. The Raman spectra do not show the bands at  $1140$  and  $1470\text{ cm}^{-1}$  characteristic of nano-Crystalline Diamond films (nCD, with grain size of approximately 5–

$100\text{ nm}$ ), suggesting that nCD regions are not dominant in the film [14,15], since the deposited diamonds fall into the microcrystalline domain, as shown by the SEM results.

#### 4. Conclusions

Three organic liquid compounds were used as precursors in the synthesis of diamond, all within the diamond-producing region of the ternary C–H–O composition diagram by Bachman et al. Raman spectra



**Fig. 5.** SEM image of a diamond film surface grown at 850 °C on a silicon substrate from acetone/water and its corresponding Raman spectrum.

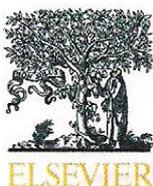
of all the samples presented the characteristic diamond band at  $1332\text{ cm}^{-1}$  without non-diamond carbon features. According to the SEM observations, diamonds of micrometer size with ball-shaped morphology were deposited. Finally, since the control of the experimental parameters represents the major technical challenge for the industrial application of most of the CVD methods, the PLICVD reactor could provide an economically-feasible alternative to the traditional CVD techniques to produce industrial-scale diamond thin films for practical applications, by using low cost precursors.

#### Acknowledgments

The authors wish to thank Dr. R. Sato and Dr. J. Saniger (CECADET-UNAM) for the Raman spectra and A. del Real and Mr. A. Loeza for the SEM study. They also thank Mr. E. Méndez and Mr. E. García (Universidad EAFIT, Colombia) for their technical assistance.

#### References

- [1] K.E. Spear, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 171.
- [2] P.K. Bachmann, D. Leers, H. Lydtin, *Diamond Relat. Mater.* 1 (1991) 1.
- [3] Y. Hirose, Y. Terasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 25 (1986) L519.
- [4] H. Wang, M.-R. Shen, Z.-Y. Ning, C. Ye, H.-Y. Dang, C.-B. Cao, H.-S. Zhu, *Thin Solid Films* 293 (1997) 87.
- [5] M. Okoshi, S. Higuchi, M. Hanabusa, *Appl. Surf. Sci.* 154–155 (2000) 376.
- [6] T.-H. Chein, Y. Tzeng, *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) 1393.
- [7] Z. Ma, J. Wan, Y. Huang, J. Wang, *Thin Solid Films* 444 (2003) 99.
- [8] F. Onishi, K. Gyoda, Y. Takagi, *Thin Solid Films* 428 (2003) 269.
- [9] L.M. Apátiga, V.M. Castaño, *Thin Solid Films* 496 (2005) 576.
- [10] L.M. Apátiga, E. Rubio, E. Rivera, V.M. Castaño, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 4136.
- [11] L.M. Apátiga, E. Rivera, V.M. Castaño, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 932.
- [12] Pham V. Huong, *Diamond Relat. Mater.* 1 (1999) 33.
- [13] K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, T. Horiuchi, *Phys. Rev.B* 38 (1988) 4067.
- [14] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, P. Knoll, S. Bokova, N. Salk, B. Gunther, *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) 268.
- [15] M. Miyake, A. Ogino, M. Nagatsu, *Thin Solid Films* 515 (2007) 4258.



# Synthesis of diamond films by pulsed liquid injection chemical vapor deposition using a mixture of acetone and water as precursor

L.M. Apátiga<sup>a,\*</sup>, J. Morales<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 1-1010, C.P. 76000 Querétaro, Qro, Mexico

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad S/N, C.P. 66450 San Nicolás Nuevo León, Mexico

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 11 February 2008

Received in revised form 8 October 2008

Accepted 3 November 2008

Available online 12 November 2008

### Keywords:

Diamond

Chemical vapor deposition

Coatings

Liquid precursor

## ABSTRACT

A chemical vapor deposition reactor based on the flash evaporation of an organic liquid precursor was used to grow diamond films on Si substrates. An effective pulsed liquid injection mechanism consisting of an injector, normally used for fuel injection in internal combustion engines, injects micro-doses of the precursor to the evaporation zone at 280 °C and is instantly evaporated. The resulting vapor mixture is transported by a carrier gas to the high-temperature reaction chamber where the diamond nucleates and grows on the substrate surface at temperatures ranging from 750 to 850 °C. The injection frequency, opening time, number of pulses and other injector parameters are controlled by a computer-driven system. The diamond film morphology and structure were characterized by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. The as-deposited diamond films show a ball-shaped morphology with a grain size that varies from 100 to 400 nm, as well as the characteristic diamond Raman band at 1332 cm<sup>-1</sup>. The effects of the experimental parameters and operation principle on the diamond films quality are analyzed and discussed in terms of crystallinity, composition, structure, and morphology.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Over the past few years, diamond thin films have been prepared using different chemical vapor deposition (CVD) techniques such as hot filament, radiofrequency, microwave, etc. [1]. In general, these techniques offer many advantages, such as uniform deposition over large areas, conformal coverage, and selective deposition. In most experiments substantial hydrocarbon gases diluted in hydrogen at a very high percentage are used regularly as the carbon source. In the present study, a pulsed liquid injection CVD system (PLI-CVD) and its application to grow diamond films from a mixture of acetone and water as organic precursor are presented. The system employs injectors, normally used in internal combustion engines to deliver an exact amount of the liquid precursor at micro-doses of the order of 10<sup>-3</sup> ml per pulse, allowing a precise control of the nucleation and growth of diamond [2–4].

## 2. Experimental details

### 2.1. PLI-CVD system

The experimental equipment consists of a vertical PLI-CVD reactor originally designed to grow oxide layers and multi-layers of ceramic

materials by the pulsed injection of micro-doses of a metal organic precursor. This reactor is now used to grow diamond films from organic liquid solutions. The system was custom designed and built using a quartz tube and stainless steel bodies connected through o-rings joints. The precise micro-doses of the precursor are supplied by injectors, normally used in internal combustion engines, into the evaporation zone, to be instantly evaporated (flash evaporation) at 280 °C, so there is no time for chemical changes of the precursor. The injected micro-doses in the vapor phase are transported toward the deposition chamber by a carrier gas (Ar) where the chemical reaction and film growth on the hot substrate occurs. Fig. 1 shows a schematic diagram of the evaporation zone and the reaction chamber. The carrier gas flowing through the reaction chamber is regulated by means of a digital electronic mass flow controller. The reaction chamber is a fused quartz tube surrounded by a resistively-heated furnace, which can heat the substrate up to 1000 °C. The film thickness, roughness, and morphology, in general, can be controlled through the injection pressure and injector frequency by means of a computer-driven system, using a computer program especially developed for the PLI-CVD equipment. The substrate temperature and the temperature along the evaporation zone are adjusted by temperature controllers, which allow the setting of several parameters, such as alarms, ramps, set point, power, etc. The substrate holder easily supports samples up to 2 inches in diameter. The pressure in the reactor chamber is measured using a digital Pirani manometer. Typical pressure varies from 266 to 1333 Pa depending on the carrier and reactant gas flows, as well as the injection frequency [2–4].

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [apatiga@servidor.unam.mx](mailto:apatiga@servidor.unam.mx) (L.M. Apátiga), [ippajmc@yahoo.com.mx](mailto:ippajmc@yahoo.com.mx) (J. Morales).

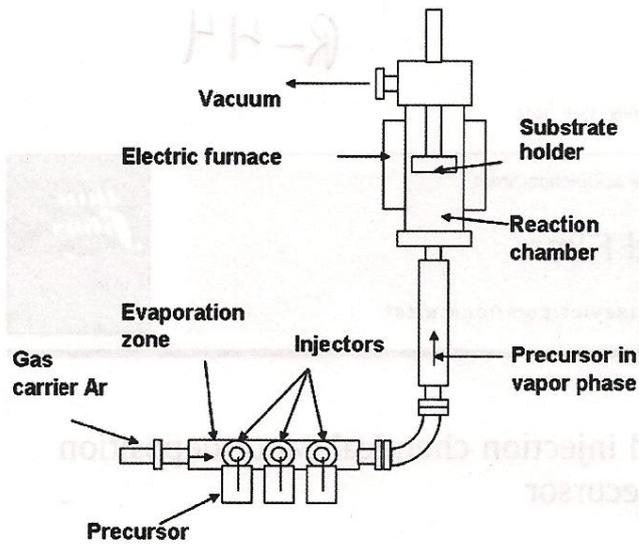


Fig. 1. Simplified illustration of the pulsed liquid injection CVD Reactor.

## 2.2. Experimental conditions

Depositions were carried out on small pieces of mirror polished Si (100) wafers fixed to the holder by a silver conductor paste. Volume of the reaction chamber is  $1.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ . The substrate temperature was kept at 750 and 850 °C, monitored by a thermocouple embedded in the substrate holder. The carbon source, or precursor, was a mixture of 20 ml of acetone and 10 ml of deionized water. These 30 ml of precursor were injected using just one injector at a frequency of 2 pulses per second (500 ms) with an opening time of 4 ms. The resulting pressure in the system was kept at 1333 Pa (working pressure) with Ar gas, as the carrier, flowing at 0.8 l/min. Temperatures in the evaporation zone and along the vapor transport line were kept at 280 °C. The total volume of the precursor was 30 ml and the resulting number of pulses was 4431, so the deposition time was about 37 min and a dose of  $6.32 \times 10^{-3} \text{ ml}$  per pulse was injected. The surface morphology of the diamond films was examined with a JEOL Scanning Electron Microscope model JSM-6060LV, operating at 20 kV, and a Dilor micro-Raman spectrometer

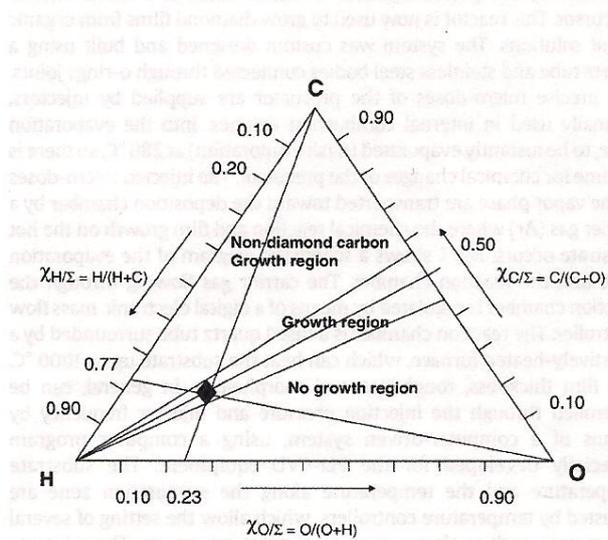


Fig. 2. Atomic C–H–O diamond deposition diagram showing the diamond domain.

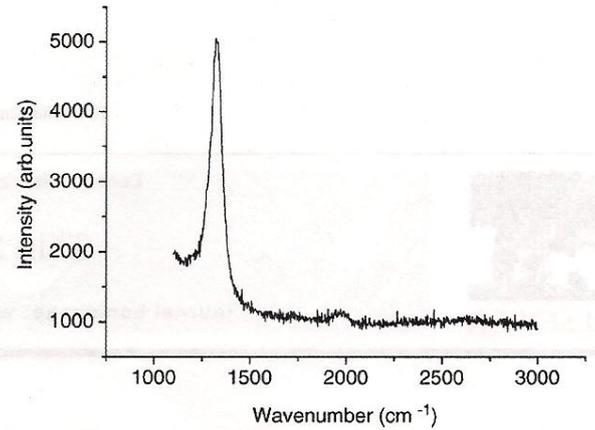


Fig. 3. Raman spectrum from a diamond thin film deposited on a Si substrate.

with a 20 mW and 632 nm He–Ne laser equipped with a confocal microscope.

## 3. Results and discussion

Over the range of feed and experimental conditions explored, diamonds could not be formed unless water was added to the acetone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), which provides an additional source of hydrogen and oxygen. The role of hydrogen and oxygen is to preferentially gasify and oxidize graphitic carbon at a much higher rate than they attack diamond. In this way, a finite amount of hydrogen and oxygen is associated with the precursor since the flash evaporation takes place, forming a hydrogen–oxygen-rich environment, just in the reaction chamber or, the oxygen may lead to the formation of OH radicals and atomic oxygen.

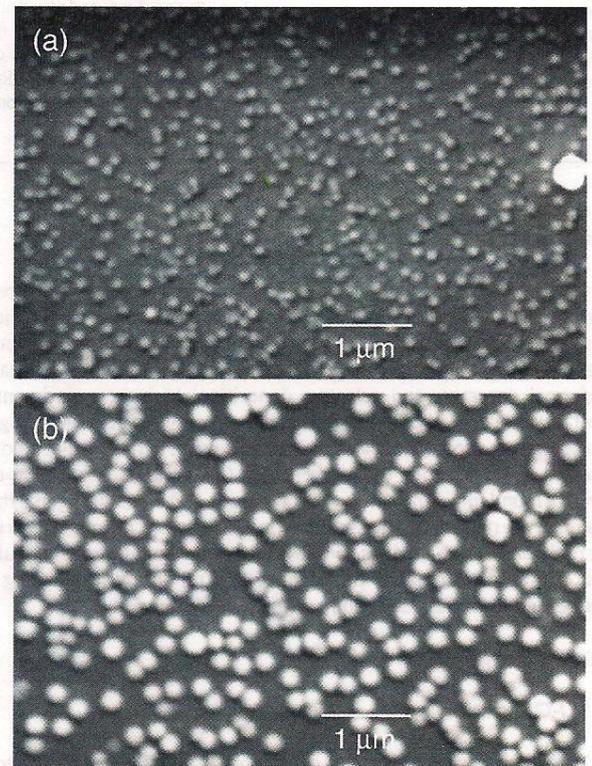


Fig. 4. Scanning electron microscopy images of ball-shaped diamond nanocrystals growth at a) 750 °C and b) 850 °C on Si substrates from a mixture of acetone and water.

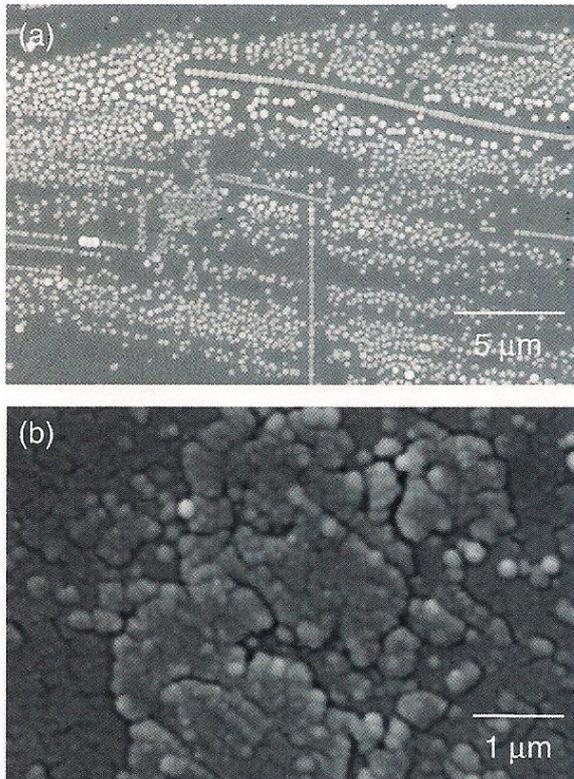


Fig. 5. Scanning electron microscopy images of a) diamond like-ball nanocrystals grown along scratches and b) diamond film surface.

The formation of carbon-containing and noncarbon-containing species such as methyl  $\text{CH}_3$  and  $\text{OH}$  play an important role in the synthesis of diamond at the molecular level [1]. This graphite removal process is performed in a separate cycle from the diamond growth process. According to Bachman et al. [5,6], there is a zone for diamond growth inside the triangle of the ternary C–H–O gas phase diagram, and any ternary C–H–O gas/liquid compositions are located inside this triangle. In Fig. 2, the C:H:O ratios of the corresponding CVD vapor phases allow the calculation of the coordinates of data points inside the triangle. For a mixture of acetone and water at a ratio of 2:1, as used in the present experiment, the corresponding fractions are:

$$\chi_{C/\Sigma} = 0.50, \quad \chi_{H/\Sigma} = 0.77, \quad \chi_{O/\Sigma} = 0.23$$

In Fig. 2, the position of this coordinates is marked by a diamond symbol ( $\blacklozenge$ ), which falls inside the diamond growth region. It is well known that the use of small amounts of carrier noble gases does not change the coordinates of these points in the ternary C–H–O diagram phase. Moreover, at higher Ar concentrations, significant reductions of grain size up to ultra-nanocrystalline diamond can be obtained [7,8].

Raman spectroscopy is a powerful tool for the characterization of near-surface structures of carbon-based materials. In general, it is useful for the study of disorder and crystallite formation in carbon films [9]. Fig. 3 shows the Raman spectrum of a diamond film deposited at 750 °C on a Si substrate from a mixture of acetone and water. The spectrum shows the typical Raman band at  $1332 \text{ cm}^{-1}$ , suggesting a very low non-diamond carbon content. A low crystallinity is also observed due to the full width at half maximum is  $150 \text{ cm}^{-1}$ . Not all samples exhibited the graphitic carbon peak around  $1580 \text{ cm}^{-1}$  or disordered carbon peak around  $1320 \text{ cm}^{-1}$ , suggesting that the deposited films are mostly diamond phase. In addition, the Raman scattering efficiency for non-diamond carbon phases is more than 50 times greater than for diamond since small amounts of non-diamond carbon in the diamond deposits

can be readily detected [1]. By these results it can be concluded that just small amount of non-carbon phases were formed in most deposition experiments, so the addition of water in the acetone precursor resulted in less co-deposited non-diamond carbon.

For the carbon, hydrogen and oxygen fractions located inside the diamond domain, an incorrect temperature adjustment could lead to failure to obtain diamond at desirable rates. Obviously the substrate temperature has a marked influence on diamond growth therefore, temperature optimization is required. Fig. 4 shows two micrographs of diamond nanocrystals deposited at 750 and 850 °C on mirror-polished Si substrates. In both cases the ball-shaped morphology of the diamond is evident, exhibiting no prominent facets. Changes in the substrate temperature resulted in changes on the average growth rate. It is well known that a decrease in the substrate temperature generally correlates with a low growth rate [10], as observed in Fig. 4a and b, where the average growth rates are 2.7 and 5.4 nm per minute, respectively.

Diamond films are a result of the growth and assembly of the diamond like-ball nanocrystallites. For a given sample, isolated diamond grains growing on areas that were free of irregularities had a low density, while on the scratches and pores, the grains tended to be of higher density, as shown in Fig. 5a. This result suggests diamond films are more easily formed along irregularities than on flat areas, as shown in Fig. 5b. Contrary to other reports [11] where only ball-shaped diamond was deposited on active carbon pellets or onto substrates prepared in a special way, these early results show deposits of ball-shaped diamond on regular (non-prepared) Si substrates [12]. However, dust and contact of the sample with any possibility to produce unintentional marks or scratches can not be excluded.

#### 4. Conclusion

A PLI-CVD system, originally designed to grow ceramic films was used to deposit diamond films from acetone and water as the carbon source. The coordinates of the corresponding precursor fractions are located inside diamond domain in the corresponding C–H–O ternary diagram phase, allowing diamond deposition. Raman spectra of all samples presented the characteristic diamond band at  $1332 \text{ cm}^{-1}$ . According to the SEM studies, diamonds with ball-shaped morphology were deposited at 750 and 850 °C and average growth rates of 2.7 and 5.4 nm per minute, respectively. Finally, because control of the experimental parameters is a major technical challenge for industrial application in most CVD processes, this system seems to be a suitable alternative for producing industrial-scale diamond thin films for practical applications using low cost precursors.

#### Acknowledgements

The authors would like to thank M. en I.Q. A. del Real for the SEM studies and Dr. S. Jiménez and Ing. Francisco Melgarejo from CINVESTAV for the Raman facilities. The authors are also indebted to Dr. R. Velázquez for his valuable discussions and comments. The technical assistance of E. García from Universidad EAFTT, Colombia, G. Vázquez, A. Loeza and E. Méndez are gratefully appreciated.

#### References

- [1] K.E. Spear, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 171.
- [2] L.M. Apátiga, V.M. Castaño, *Thin Solid Films* 496 (2005) 576.
- [3] L.M. Apátiga, E. Rubio, E. Rivera, V.M. Castaño, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 4136.
- [4] L.M. Apátiga, E. Rivera, V.M. Castaño, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 932.
- [5] P.K. Bachmann, D. Leers, H. Lydtin, *Diamond Relat. Mater.* 1 (1991) 1.
- [6] P.K. Bachmann, *Diamond Relat. Mater.* 4 (1995) 821.
- [7] D.M. Gruen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29 (1999) 211.
- [8] S. Jiao, A. Sumant, M.A. Kirk, D.M. Gruen, A.R. Krauss, O. Auciello, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 118.
- [9] P.V. Huong, *Diamond Relat. Mater.* 1 (1999) 33.
- [10] K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, T. Horichi, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 4067.
- [11] X. Tang, B. Yuan Zhao, K. Ao Hu, *Mater. Lett.* 59 (2005) 1673.
- [12] S.B. Abu Sullik, D. Shimamoto, H. Kitagawa, K. Hasezaki, Y. Noda, *Diamond Relat. Mater.* 15 (2006) 1765.

# GROWTH OF DIAMOND FILMS FROM TEQUILA

J. Morales<sup>1,2</sup>, L.M. Apátiga<sup>2</sup> and V.M. Castaño<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad S/N, San Nicolás, Nuevo León, México 66450, Mexico

<sup>2</sup>Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Boulevard Juriquilla 3001, Santiago de Queretaro, Querétaro, México 76230, Mexico

Received: February 19, 2009

**Abstract.** Diamond thin films were growth using Tequila as precursor by Pulsed Liquid Injection Chemical Vapor Deposition (PLI-CVD) onto both silicon (100) and stainless steel 304 at 850 °C. The diamond films were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. The spherical crystallites (100 to 400 nm) show the characteristic 1332 cm<sup>-1</sup> Raman band of diamond.

## 1. INTRODUCTION

The Pulsed Liquid Injection Chemical Vapor Deposition (PLICVD) technique has been employed to growth diamond thin films using a mixture of acetone and water as precursor [1-3]. As in any CVD technique, the Pulsed Liquid Injection Chemical Vapor Deposition involves many reactions in vapor phase as well as surface processes. In this case, vapor-phase reaction is driven by the flash evaporation phenomena to produce reactive products at the reaction chamber. In general, the PLI-CVD offers many advantages, such as uniform deposition over large area, conformal coverage, selective deposition and high reproducibility [4-7].

Many hydrocarbon, fluorocarbon, and other organic sources have been employed to produce diamond films [1-8]. Typically, the promotion of diamond bonding over graphitic bonding is only accomplished when the percentage of hydrocarbon in the gas phase is relatively small. For a number of technical reasons, efforts to change the diamond process from a molecular-hydrogen based process have been made in the last years. Also, O- and

OH-containing chemicals have been also explored in both plasma-assisted and hot-filament techniques. For example, small quantities of oxygen and water vapor have been added to microwave plasma reactors for the purpose of oxygen addition. Small percentages (0.5 to 2%) of oxygen and small percentages of water vapor (0 to 6%) improve the quality of the Raman spectra and decrease the deposition temperature. However, higher percentages of both have been demonstrated to degrade the diamond quality. Therefore, a careful C-O-H relationship is a must if pure diamond phase is to be successfully produced in a CVD-type system.

On the other hand, Tequila is a wide-known alcoholic beverage, granted origin denomination since 1982, eight year are necessary to grow and cultivated this agave. When the agave plant from which tequila is produced is ready to be processed, it is cooked with vapor and under pressure and the juice is extracted, fermented and distilled twice to obtain a solution with 55% of alcohol content. Then, the alcoholic solution is diluted with distilled water

Corresponding author: V.M. Castaño, e-mail: castano@fata.unam.mx

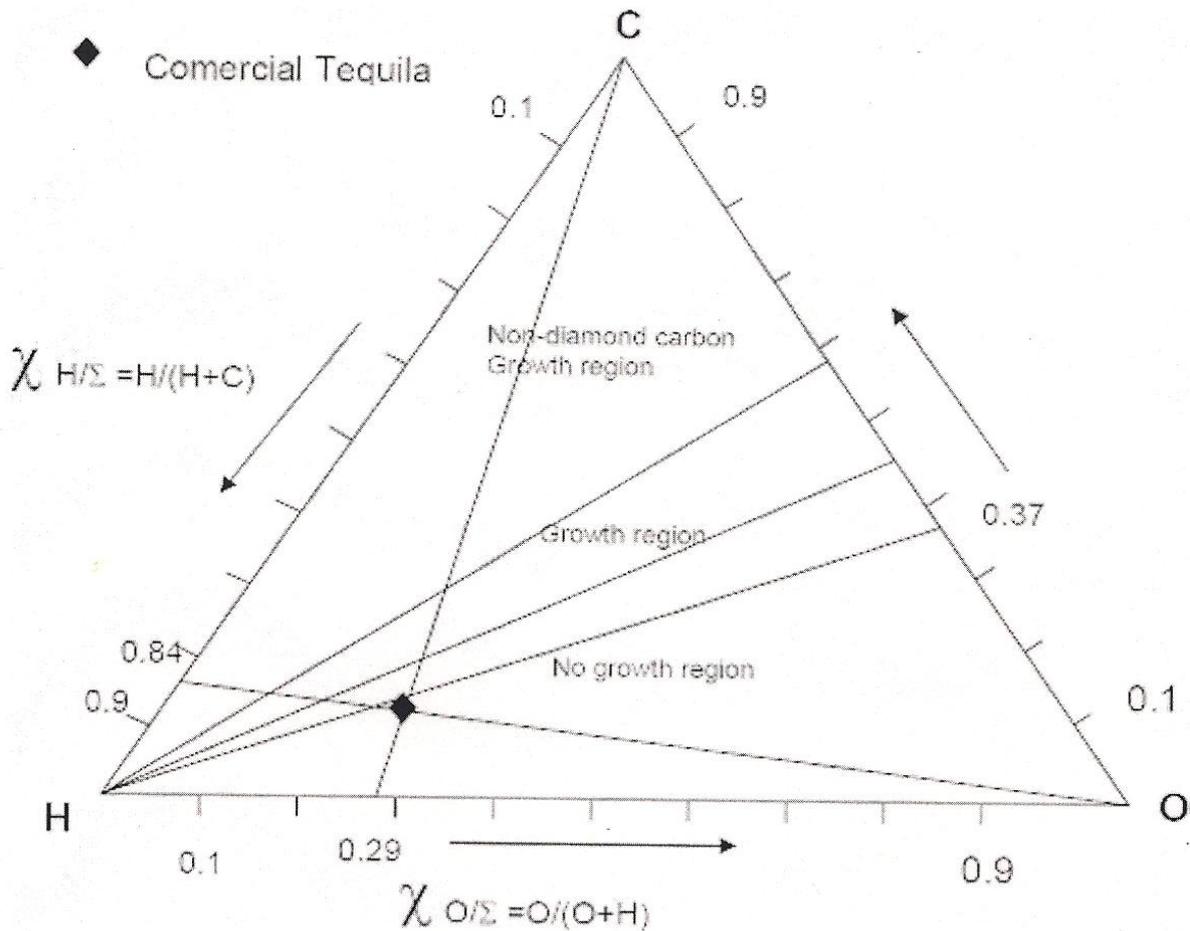


Fig. 1. Atomic C-H-O diagram showing the diamond domain.

**Table 1.** PLICVD parameters using Tequila as precursor.

PLICVD PARAMETERS	
Precursor	Tequila
Substrate Temperature	850 °C
Reactor Pressure	4.76 to 4.99 TORR
Total Carrier Gas Flow	Ar, 1.0 L
Evaporation Temperature	280 °C
Injector Frequency	500 ms
Pulse Length	4 ms
Dosis	$6.26 \cdot 10^{-3}$ ml/Pulse

to obtain a final product (38 to 43% alcohol content) and finally, aged in different containers, depending on the tequila kind desired. As we shall

see in what follows, tequila, or at least some types of it, presents naturally the adequate atomic composition to achieve a proper diamond nucleation.

## 2. EXPERIMENTAL

Small pieces of a Si (100) wafer and commercial stainless steel (type 304) were used as substrates, fixed to the holder through silver paste. Temperature was controlled at 850 °C through an automatic PID temperature control (Eurotherm). Reactor pressure varied from 4.76 to 4.99 Torr due to the injection processes and to the flash evaporation phenomena. The carrier and reaction gases flux were fixed at 0.8 and 0.1 l/min, respective. "Tequila blanco" (white tequila) Orendain brand, a clear, un-aged liquor distilled from the juice of blue agave (Agave Tequilana) plant [9], was used as precursor. This tequila, 80 proof and with C-H-O atomic relationships of 0.37 C, 0.84 H, and 0.29 O

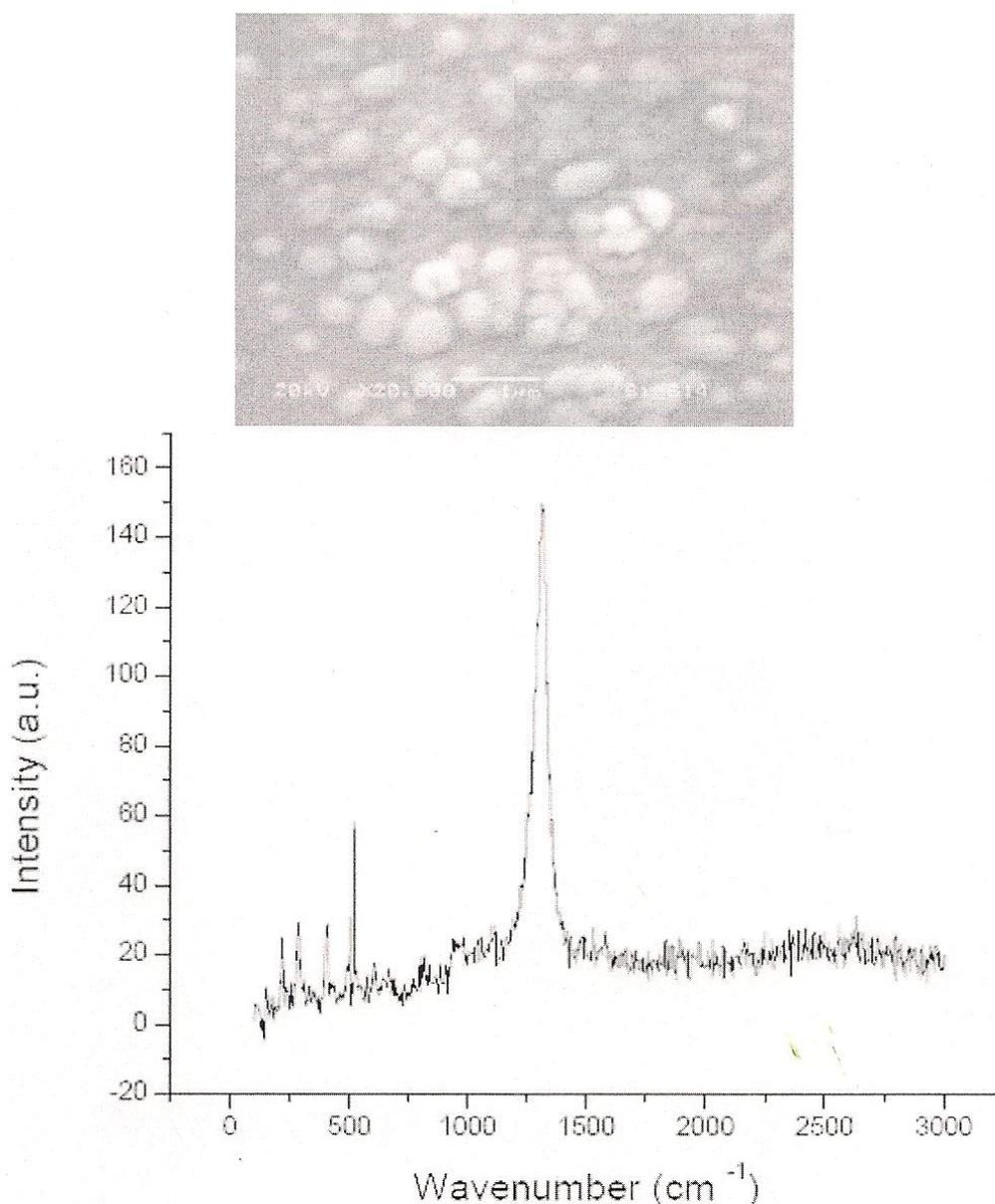


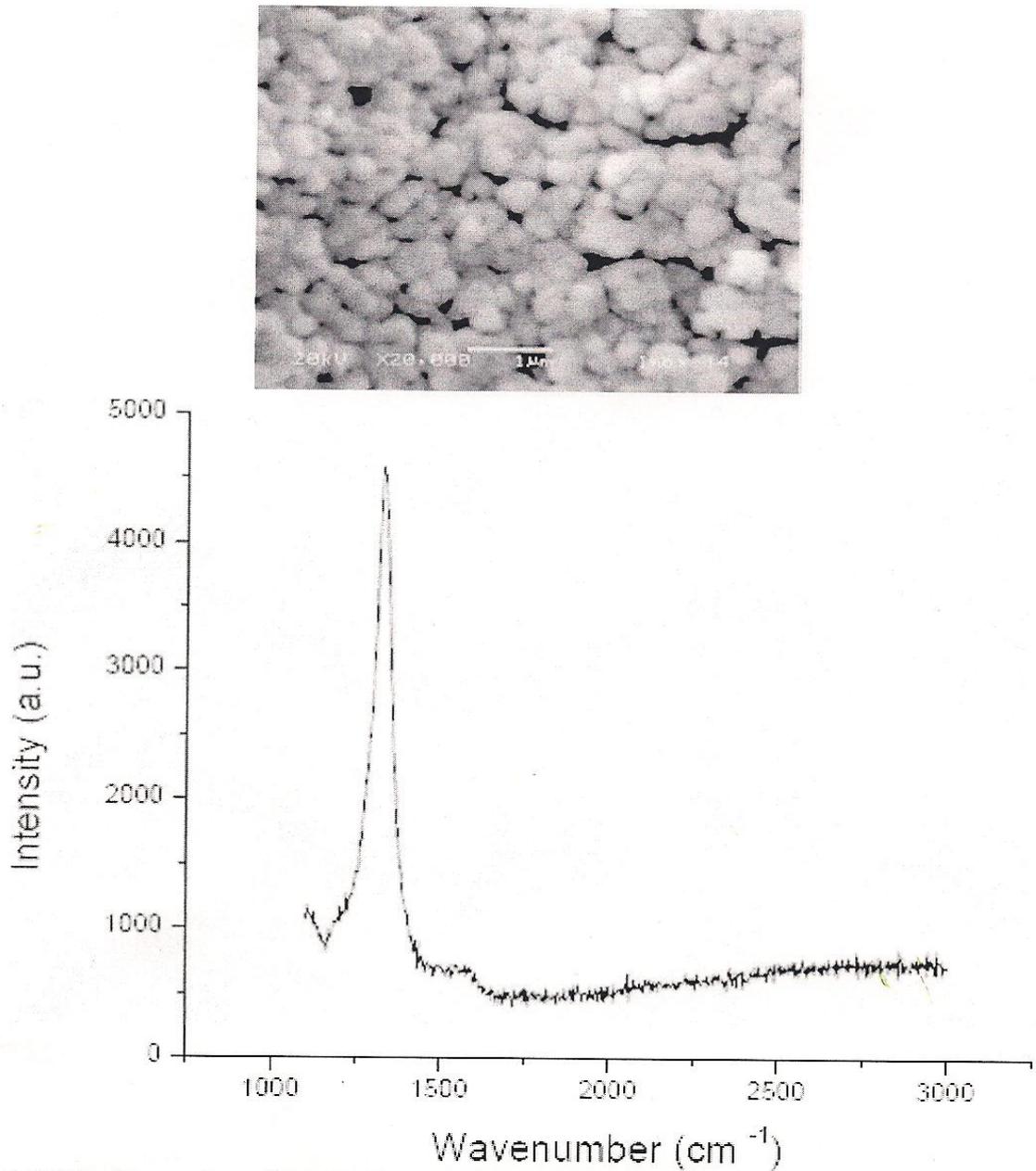
Fig. 2. SEM micrograph and Raman spectrum from a diamond thin film deposited on a Si substrate.

(Fig. 1), was injected at a frequency of 2 pulses per second (500 ms) with an opening time of 4 ms. A total of 21768 pulses were applied in each experiment and a micro dose of  $6.26 \cdot 10^{-3}$  ml was injected per pulse (Table 1). Temperatures in the evaporation zone and along the vapor transport line were fixed at 280 °C. The deposit was studied through a Dilor micro-Raman spectrometer with a 20 mW, 632 nm He-Ne laser equipped with a confocal microscope and a JEOL Low-Vacuum Scan-

ning Electron Microscope (JSM-6060LV), operating at 15 kV, secondary electrons, spot 50 and WD 11 mm.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Tequila was injected at a rate of  $6.26 \cdot 10^{-3}$  ml per pulse from high to low pressure (4.5 psi to a few torrs) in an argon flow at 280 °C, prior to flash evaporation. Tequila basically consists of water and



**Fig. 3.** SEM micrograph and Raman spectrum from diamond thin films growth on a Stainless steel substrate.

ethanol, both molecules will be dissociated through the reactor zone. Because of the bonding energies of C-C, C-H, C-O, and H-OH, the ethanol molecule will be dissociated to supply the carbon atoms with hybrid bond ( $sp^3$ ), whereas water provides an excess of hydrogen to form other allotropes.

The reactor temperature activates the silicon 3s and 3p orbitals to form the primitive partial co-

valent bond with the carbon hybrid orbital  $sp^3$ . As the temperature increases, the surface reactions rates and the mobility of the adsorbed species are enhanced, thus increasing the growth rate [11]. Additionally, the surface roughness of the silicon substrate favors the nucleation process [10].

The corresponding C-H-O ratios, represented in Fig. 1, show that Tequila lies within the Diamond Growth Region in the C-H-O diagram by Bachmann

et al. [1]. Figs. 2 and 3 show the Raman spectrum and SEM micrographs of diamond thin films deposited at 850 °C onto silicon and stainless steel 304 substrates, respectively.

The corresponding Raman spectra do not show the 1140 and 1490 cm<sup>-1</sup> modes, but only the diamond mode at 1332 cm<sup>-1</sup>. The modes 1140 and 1490 cm<sup>-1</sup> appear in the nanocrystalline diamond thin films (NCD) because of the formation of trans-polyacetylene [12,13]. The SEM micrographs show micro crystallites from 100 to 500 nm in diameter.

#### 4. CONCLUSION

This work presents a new and original precursor (Tequila) to growth micro crystalline diamond thin films by the PLICVD technique. Nucleation and growth are strongly related to the nature of the Si and stainless steel substrates surface. Tequila has the adequate C-O-H atomic ration to grow Diamond Like Carbon thin films using the PLICVD technique. This technique is an excellent alternative to produce industrial-scale diamond thin films for practical applications using low cost precursors.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank M. en I.Q. Alicia del Real for the SEM studies and Dr. Roberto Sato, Dr. S. Jiménez and Ing. F. Melgarejo for kind access to their Raman facilities. The authors are also indebted to Dr. Victor Puentes for valuable discussions and comments. The technical assistance of Mr. A. Loeza is acknowledged, as well.

#### REFERENCES

- [1] Peter. K. Bachmann, Dieter Leers and Hans Lydtin // *Diamond and Related Materials* **1** (1991) 1.
- [2] J. Morales, L.M. Apátiga and V.M. Castaño, In: *SOMIXXII Congreso de Instrumentación*, ed. by ????? (PUBLISHER, YEAR), p. ?????.
- [3] L.M. Apátiga, J. Morales, and V.M. Castaño, n: *SOMIXXII Congreso de Instrumentación*, ed. by ????? (PUBLISHER, YEAR), p. ?????.
- [4] L.M. Apátiga and V.M. Castaño // *Thin Solid Films* **496** (2005) 576.
- [5] L.M. Apátiga. E. Rubio, E. Rivera and V.M. Castaño // *Surf. Coat. Technol* **201** (2006) 4136.
- [6] L.M. Apátiga, E. Rivera and V.M. Castaño // *J. Am. Ceram. Soc.* **90** (2007) 932.
- [7] K.E. Spear // *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 171.
- [8] R.A. Rudder, G.C. Hudson, R.C. Hendry, R.J. Markunas and M.J. Mantini, *US Patent 5480686* (1996).
- [9] *Norma Oficial Mexicana, NOM-006-SCFI-2005, BEBIDAS ALCOHÓLICAS-TEQUILA-ESPECIFICACIONES* (Mexico City, Mexico, 2006).
- [10] F. Arezzo, N. Zaccetti and W. Zhu // *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 5375.
- [11] Jocelyn Achard, Alexandre Tallaire, Ricardo Sussmann, Francois Silva and Alix Gicquel // *Journal of Crystal Growth* **284** (2005) 396.
- [12] R.Pfeiffer, H. Kuzmany, P. Knoll, S. Bokova, N. Salk and B. Günther // *Diamond and Rel. Mater.* **12** (2003) 268.
- [13] M. Miyake, A. Ogino and M. Nagatsu // *Thin Solid Films* **515** (2007) 4258.

**Submissions Being Processed for Author Victor-Manuel Castano-Meneses, Dr.Sc.**

Page: 1 of 1 (1 total submissions)

Display  results per page.

 Action 	Manuscript Number 	Title 	Initial Date Submitted 	Status Date 	Current Status 
<a href="#">Action Links</a>		Thermoluminescence of Tequila-based nanodiamond	Jun 02, 2009	Jun 02, 2009	Submitted to Journal

Page: 1 of 1 (1 total submissions)

Display  results per page.[<< Author Main Menu](#)

**De:** [RPD.editorialoffice@oxfordjournals.org](mailto:RPD.editorialoffice@oxfordjournals.org)  
**Fecha:** 30 de noviembre de 2009 12:20:52 GMT-06:00  
**Para:** [castano@fata.unam.mx](mailto:castano@fata.unam.mx)  
**Asunto:** RPD-09-0204.R1 - Acceptance for Publication

RPD-09-0204.R1  
Thermoluminescence of Tequila-based nanodiamond  
Morales, J.; Bernal, Rodolfo; Cruz, C.; Salcido, E.; Castano, Victor

Dear Prof Castano

I am pleased to inform you that your revised manuscript has been accepted for publication in Radiation Protection Dosimetry as a Scientific Note.

The formal date of acceptance is 30-Nov-2009

To avoid delays in our production schedule could you please visit [http://www.oxfordjournals.org/our\\_journals/rpd/for\\_authors/raddos\\_licence.pdf](http://www.oxfordjournals.org/our_journals/rpd/for_authors/raddos_licence.pdf) and obtain a 'License to Publish' form and then fax and post this form to:

Fax - 01865 355860

Post - Journals Production  
Academic Division  
Oxford University Press  
Great Clarendon Street  
Oxford OX2 6DP  
UK

Email – [rpd@oxfordjournals.org](mailto:rpd@oxfordjournals.org)

You should hear from our Production Department in due course regarding page proofs and an offprint order from, both of which will need to be returned

Thank you for selecting Radiation Protection Dosimetry to present your work.

Yours sincerely

Dr Joseph McDonald  
Executive Editor  
Radiation Protection Dosimetry

---

## Thermoluminescence of Tequila-based nanodiamond

J. Morales<sup>1</sup>, R. Bernal<sup>2</sup>, C. Cruz-Vazquez<sup>3</sup>, E.G. Salcido-Romero<sup>3</sup> and V.M. Castaño<sup>4,\*</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Av.  
Universidad S/N, San Nicolás, Nuevo León 66450 México

<sup>2</sup>Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 5-088,  
Hermosillo, Sonora 83190 México

<sup>3</sup>Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora,  
Apartado Postal 130, Hermosillo, Sonora 83000 México

<sup>4</sup>Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de  
México, A. P. 1-1010, Querétaro, Querétaro 76000 México

\*corresponding author ([castano@fata.unam.mx](mailto:castano@fata.unam.mx))

### Abstract

Nanodiamond thin films were deposited onto Si (100) substrates using Tequila as precursor by Pulsed Liquid Injection Chemical Vapor Deposition (PLICVD) at 850 °C. Some samples were exposed to beta particle irradiation in the dose range from 100 to 1600 Gy, and it was found that the thermoluminescence response is a linear function of dose. The glow curve displays two maxima centered at 170 and 350 °C, which does not shift when dose changes, indicating that first order kinetics processes are involved. From the results, we conclude that the new nanodiamond films are promising high dose thermoluminescence dosimeters.

*Keywords:* Nanodiamond films, Chemical vapor deposition, thermoluminescence, dosimetry, beta particle irradiation.

Exposure of people to different kinds of radiation is nowadays increasing, due to technological advances such as nuclear facilities, diagnosis and therapy techniques in medicine which are based in the use of radiations. These man-made facilities produce radiation to which people voluntarily or unwittingly are exposed. Most people who voluntarily exposes to radiation, do not know the nature of radiation and their biological effects.

Radiation exposure has effects ranging from simple skin burns due to prolonged exposure to ultraviolet light up to genetic mutations or death above certain threshold doses, such as doses higher to 10 Gy for whole body irradiation. Radiation cannot be smelled or seen, so it is necessary to develop reliable methods to detect and measure it.

Some phosphor materials, when previously exposed to radiation, have the property of emitting light when heated. This phenomenon, called thermally stimulated luminescence or thermoluminescence (TL), is used to measure the amount of radiation (dose) to which a material has been exposed, if the amount of light emitted (thermoluminescent emission) is proportional to the exposure dose. Dosimetry refers to the measurement of radiation dose, and the phenomenon of TL is the basis of the TL dosimetry, which since it was proposed by Farrington Daniels in the 1950s remained as the most widely used dosimetric technique [1, 2].

Thermoluminescent dosimetry has applications in various fields, including environmental dosimetry, personal dosimetry, irradiated food detection, and clinical dosimetry, for instance. In clinical dosimetry, tissue-equivalent phosphors are desirable. Hence, the dosimetric properties of diamond synthesized by different techniques have been investigated and reported to be attractive for dosimetry. The first patent of

diamond conceiving diamond as dosimeter dates from 1988 (United States Patent 4754140).Diamond TL characteristics strongly depend upon the method through which it is synthesized, and different TL features for diamond have been reported [3 – 8].

From the foregoing, it is important to carry out research focused to obtain thermoluminescent diamond by a method that allows good enough reproducibility of samples synthesis, for their practical implementation as radiation dosimeters. Diamond films obtained by Chemical Vapor Deposition (CVD) technique, have been widely investigated concerning their TL characteristics, and are considered excellent prospects for thermoluminescence dosimetry involving ionizing and non – ionizing radiation fields [3, 5, 6, 8]. By CVD, hydrocarbon gases diluted in hydrogen at a very high percentage are used as carbon source [9]. TheCVD diamondTL featuresdepend on the physical chemical conditions of the precursor gas, and there are unresolved problems for the reproducibility and the homogeneityof the samples that must be solved. Despite the progress of CVD diamond growth from gas mixtures, scarce work concerning the synthesis of diamond using liquid organic compounds as precursors has been reported [10].

As any CVD technique, the pulsed liquid injection CVD technique (PLICVD) involves many reactions in vapor phase as well as surface processes. Vapor-phase reaction is driven by the flash evaporation phenomena to produce reactive products at the reaction chamber. The PLICVD offers advantages, such as uniform deposition over large area, conformal coverage, selective deposition and high reproducibility [11 – 14]. The synthesis of diamond films from organic compounds by PLICVD using different liquid precursors, including acetone, ethanol and methanol, has been reported [10].

A well defined proportion of C – O – H is needed for the diamond phase can

occur in a CVD system. Recently, Morales et al. realized that the Tequila, or at least some varieties of Tequila, naturally contains the required atomic composition, i. e., concentrations of hydrogen and oxygen that leads to carbon to the diamond phase instead of graphite [15]. In this work, the TL features of beta particle irradiated nanodiamond films synthesized by PLICVD using Tequila as precursor are reported. We show experimental evidence that they exhibit promising TL properties to be considered useful as high dose radiation detectors and dosimeters.

Small pieces of Si (100) wafer were used as substrates, fixed to the holder through silver paste. Temperature was controlled at 850 °C by means of an automated temperature controller. Reactor pressure varied from 4.76 up to 4.99 Tor during the injection processes and the flash evaporation. The carrier and reaction gases flux were fixed at 0.8 and 0.1 L/min, respectively. White Tequila *Orendain*, a clear non-aged liquor distilled from blue agave (*agave tequilan*) plant juice was used as precursor liquid. This tequila was injected at a frequency of 2 pulses per second with an opening time of 4 ms. A total of 21,768 pulses were applied in each experiment and a micro dose of  $6.26 \times 10^{-3}$  mL was injected per pulse. Temperatures in the evaporation zone and along the vapor transport line were fixed at 280 °C [15]. A detailed description of the PLICVD was reported elsewhere [13].

A Risø TL/OSL model TL/OSL-DA-20 unit equipped with a  $^{90}\text{Sr}$  beta radiation source was used to perform beta irradiations and the TL measurements. All irradiations were accomplished using a 5 Gy/min dose rate at room temperature ( $\approx 295$  K (22 °C)). The TL readouts were carried out under  $\text{N}_2$  atmosphere using a heating rate of 5 K/s. To characterize the structure, Raman spectroscopy was carried out using a Dilor micro-Raman spectrometer with a 20 mW, 632 nm He-Ne laser equipped with a confocal

microscope. The study the surface morphology of the diamond films, atomic force microscopy images were collected using a Park Scientific Instruments Atomic Force Microscope model AutoProbe CP.

Figure 1 shows an atomic force microscope image of a diamond film. It reveals nano-sized diamond has been growth on the Si substrate. A common problem in the production of diamond by CVD techniques is the presence of the graphite phase. Raman spectroscopy is a powerful technique widely used to determine the distinctive energies of the chemical bonds that allows to distinguish between different phases of a given material (such as graphite and diamond for carbon). Since Raman scattering efficiency for graphite is over 50 times greater than that for diamond, small quantities of graphite can be readily detected by Raman spectroscopy.

Figure 2 shows the micro-Raman spectrum of a nanodiamond film obtained as described above. It shows a sharp band located close to  $1332\text{ cm}^{-1}$ , which is characteristic of a good quality diamond, and is attributed to the first – order phonon mode for diamond [17, 18]. According to the Raman measurements, there is no graphite present in the films.

Figure 3 shows the TL glow curves of diamond films exposed to beta particle irradiation for doses in the range from 100 up to 1600 Gy. It can be seen that the TL emission increases as doses is increased, with maxima located at 170 and 350 °C, and no saturation clouds of the TL response for the used doses. The TL maxima are suitable for TL dosimetry applications. The dose interval displayed includes that delivered in clinical applications. No shift is observed of the TL maxima when dose increases, which indicates that first order processes are involved in the TL phenomenon of diamond films synthesized from Tequila as precursor gas. Second order kinetics and mixed first and

second order kinetics TL processes have been reported in diamond [16].

A desirable property of a TL dosimeter is that it exhibits a linear relationship between TL intensity and dose. Both, superlinearity and sublinearity approaching saturation can lead to problems of dose under or overestimation, respectively. The occurrence of non-linearity in the dose response does not preclude its use in TL dosimetry, but careful calibration and correction are required from which additional error may arise. Moreover, non-linear behavior can be affected by previous exposure to radiation, so re-use of the dosimeter may be affected [1].

Figure 4 shows the integrated TL as a function of the irradiation dose. As was pointed out, for dosimetry purposes a linear behavior is preferred. Most materials suffer from radiation damage under high dose ( $> 100$  Gy) exposure, so there is a need of new high performance phosphor materials that can be used for high dose dosimetry. The linear dependence of the TL response indicates that the investigated diamond films do not suffer damage up to 1600 Gy exposure, and so are promising for the development of high dose dosimeters. The dose interval here investigated, is greater than other linear intervals of the diamond TL response previously reported.

We conclude that nanodiamond films growth from tequila using the PLICVD technique are promising for the development of high dose detectors and dosimeters. The technique assures good reproducibility of samples synthesis. The characteristic glow curves display emission in the interval from 200 to 250 °C, which is considered very suitable to guarantee both, thermal stability to avoid TL fading under storage, and non interference of the TL signal and the black body radiation.

## **Acknowledgments**

This work was partially supported by Universidad Nacional Autónoma de México through Oficina de Colaboración Interinstitucional. Diamond samples were prepared in the laboratory under Dr. Miguel Apátiga, to whom the authors are indebted. The authors also thank Dr. J. G. Bañuelos, Dr. J. Ocotlán, and Dr. J. Saniger for the AFM images, to Dr. R. Sato, Dr. S. Jiménez and Ing. F. Melgarejo for the Raman facilities, as well as to Mr. A. Loeza for technical support.

## References

1. S. W. S. McKeever, *Thermoluminescence of Solids* (Cambridge University Press Cambridge 1985).
2. R. Chen, S. W. S. McKeever, *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena* (World Scientific Singapore 1997).
3. J. W. Munford, L. M. Apatiga, J. I. Golzarri, V. M. Castaño, *Mater. Lett.* 37, 330 (1998).
4. M. Zhang, Y. Xia, L. Wang, B. Gu, *Int. J. Mod. Phys. B* 37, 3198 (2004).
5. S. Preciado-Flores, M. Schreck, R. Meléndrez, V. Chernov, R. Bernal, C. Cruz-Vázquez, F. Brown, M. Barboza-Flores, *Phys. Stat. Sol. (a)* 202, 2206 (2005).
6. C. Descamps, D. Tromson, M. J. Guerrero, C. Mer, E. Rzepka, M. Nesladek, P. Bergonzo, *Diamond Relat. Mater.* 15, 833 (2006).
7. M. Benabdesselam, B. Serrano, P. Iaconni, F. Wrobel, D. Lapraz, J. Herrault, J. E. Butler, *Radiat. Prot. Dosim.* 120, 87 (2006).
8. M. Barboza-Flores, S. Gastélum, E. Cruz-Zaragoza, R. Meléndrez, V. Chernov, M. Pedroza-Montero, A. Favalli, *Radiat. Meas.* 43, 379 (2008).
9. P. K. Bachmann, D. Leers, H. Lydtin, *Diamond Relat. Mater.* 1, 1 (1991).
10. J. Morales, L. M. Apatiga, V. M. Castaño, *Surf. Coat. Tech.* 203, 610 (2008).
11. L. M. Apatiga, V. M. Castaño, *Thin Solid Films* 496, 576 (2005).
12. L. M. Apatiga, E. Rivera, V. M. Castaño, *J. Am. Ceram. Soc.* 90, 932 (2007).
13. L. M. Apatiga, E. Rubio, E. Rivera, V. M. Castaño, *Surf. Coat. Technol.* 201, 4136 (2006).
14. K. E. Spear, *J. Am. Ceram. Soc.* 72, 171 (1989).

15. J. Morales, L. M. Apatiga, V. M. Castaño, Full technical paper available online:  
<http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0806/0806.1485.pdf>
16. M. Pedroza-Montero, V. Chernov, B. Castañeda, R. Meléndrez, J. A. N. Gonçalves, G. M. Sandonato, R. Bernal, C. Cruz-Vázquez, F. Brown, E. Cruz-Zaragoza, M. Barboza-Flores, Phys. Stat. Sol. (a) 202, 2154 (2005).
17. Pham V. Huong, Diamond Relat. Mater. 1, 33 (1991).
18. K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, T. Horiuchi, Phys. Rev. B 38, 4067 (1988).

**Figure captions:**

Figure 1. Atomic force microscopy image of a tequila-derived PLICVD synthesized diamond film surface.

Figure 2. Micro-Raman spectrum of a nano-diamond film obtained using the PLICVD technique and tequila as precursor. The sharp band displayed is characteristic of good quality diamond structure.

Figure 3. Characteristic glow curves of nano-diamond films growth using the PLICVD technique and tequila as precursor, and after being exposed to beta particle irradiation in the dose range from 100 up to 1,600 Gy.

Figure 4. Integrated TL as a function of irradiation dose, as obtained from nano diamond films subjected to beta particle irradiation.

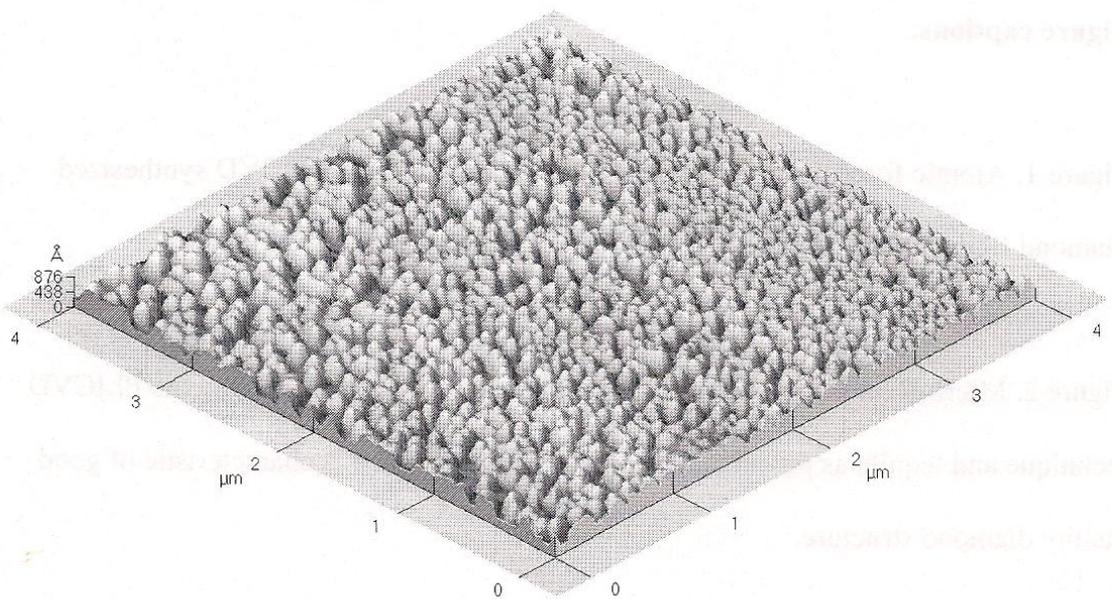


Figure 1. Morales et al.

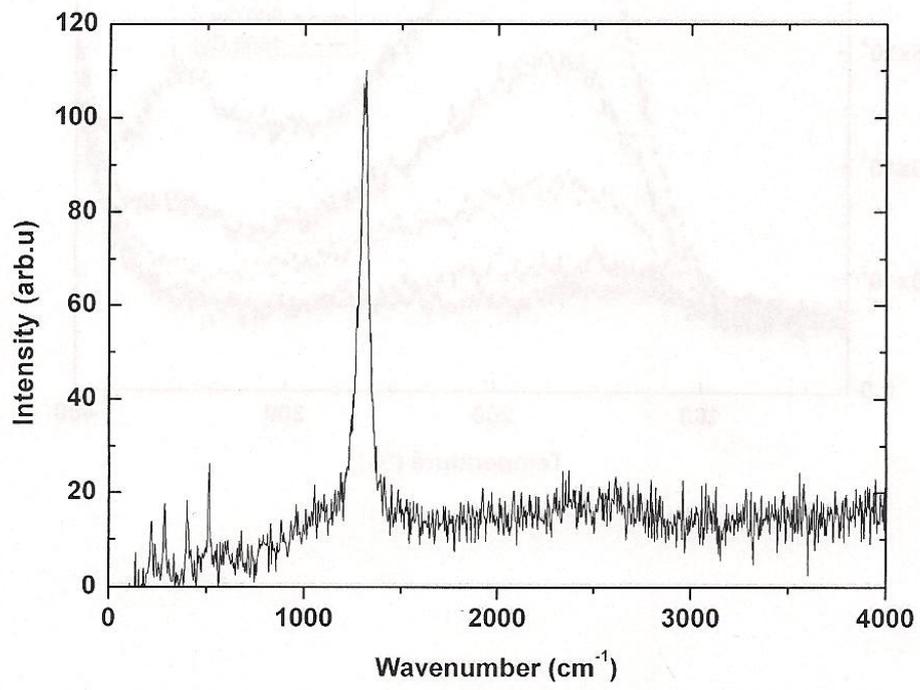


Figure 2. Morales et al.

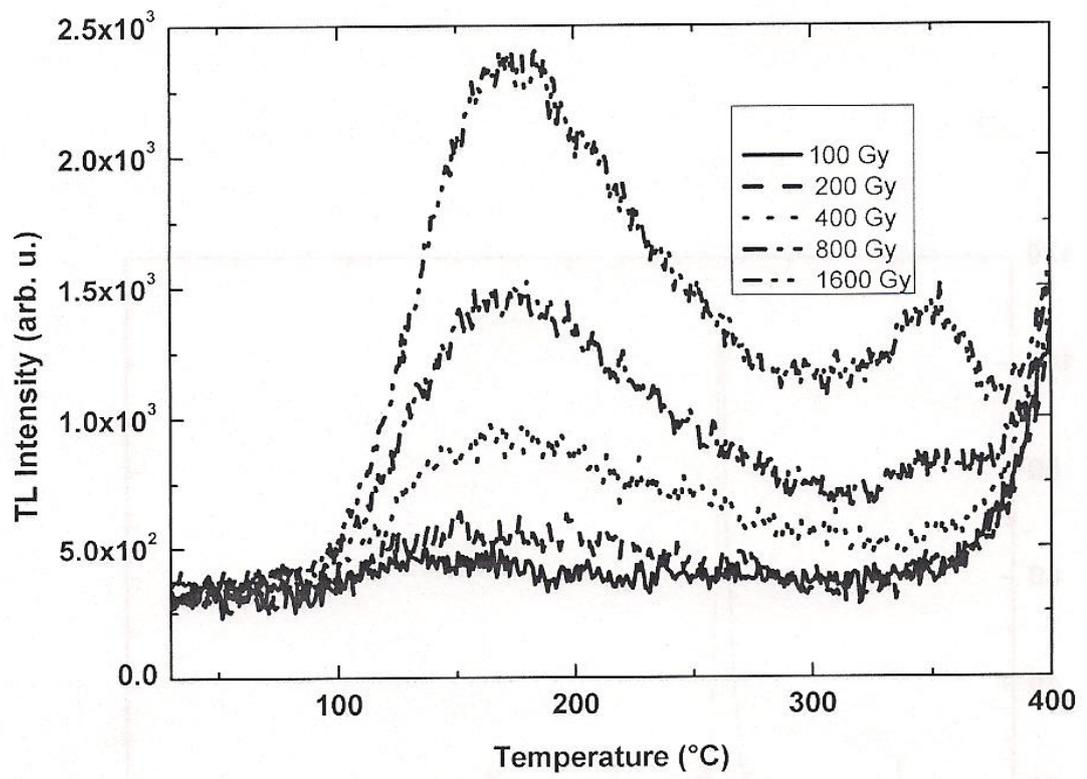


Figure 3. Morales et al.

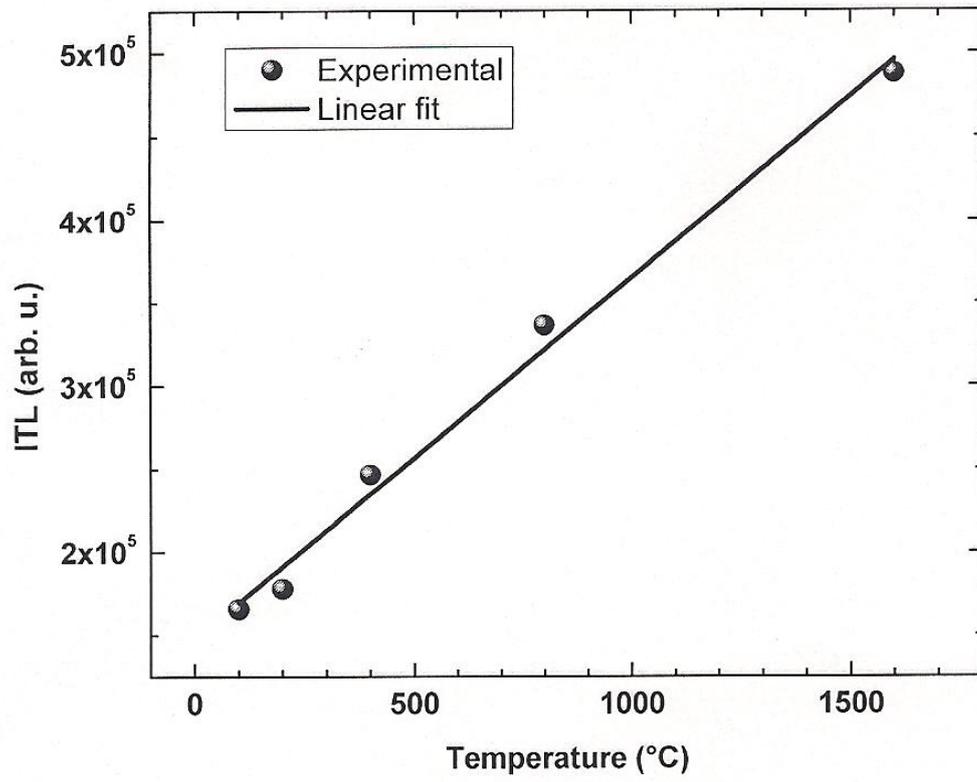


Figure 4. Morales et al.

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Representación del átomo de carbón, según el Modelo atómico de Bhor.	4
2. Tipos de orbitales en el átomo de carbón, 2s y 2p en direcciones xyz.	5
3. Hibridación de los orbitales $sp^2$ del átomo de carbono, formando 120 grados entre ellos.	6
4. Se muestra en a) un orbital $sp^3$ y en b) los orbitales cuando interaccionan covalentemente con otros átomos.	7
5. Representación de la interacción de los orbitales $sp^2$ en el grafito.	9
6. a) Tetraedro de átomos de carbón con enlace $sp^3$ b) Celda cúbica centrada en las caras formada por tetraedros de átomos de carbono.	13
7. Átomos de carbón formando un tetraedro perfecto y un tetraedro distorsionado.	15
8. Diagrama CVD con filamento caliente.	19
9. Reactor CVD, plasma con microondas.	21
10. Sistema de depósito por evaporación química	

- asistida con inyección pulsada de líquido. 23
11. Diagrama esquemático del sistema PLICVD. 25
12. Panel de control del sistema PLICVD. 28
13. Porción de un diagrama ternario de fases experimental, CHO, carbón hidrógeno y oxígeno propuesto por Peter K. Bachmann en 1991. 31
14. Modelo de energía de bandas mostrando las transiciones electrónicas en un material TL. 43
15. Diagrama esquemático y foto del sistema de termoluminiscencia. 46
16. Representación atómica de acetona/agua, etanol/agua y metanol en el diagrama de Bachmann. 48
17. a) Micrografía de MEB y b) Espectroscopía Raman, microdiamantes sobre silicio, precursor acetona/agua. 52
18. a) Micrografía de MEB y b) Espectroscopía Raman, microdiamantes sobre silicio, precursor Etanol/agua. 52
19. a) Micrografía de MEB y b) Espectroscopía Raman, microdiamantes sobre silicio, precursor metanol. 53
20. Micrografía de MEB y Espectroscopía Raman,

película de diamantes sobre silicio, precursor

acetona/agua. 55

21. Representación del Tequila en el diagrama ternario de Bachmann. 57
22. Foto de Nanodiamantes a partir de Tequila con microscopio de fuerza atómica. 58
23. Espectro Raman de películas crecidas con Tequila, ilustra un máximo a  $1332\text{ cm}^{-1}$ . 59
24. Microdiamantes sobre silicio vistos con microscopio electrónico de barrido.61
25. Microdiamantes sobre acero inoxidable t.304, vistos con microscopio electrónico de barrido.61
26. Espectro Raman para películas de diamante sobre silicio.62
27. Espectro Raman para películas de diamante sobre acero inoxidable tipo 304.62
28. Grafica de brillo de una película de diamante a partir de Tequila.64
29. Grafica de termoluminescencia integrada de una película de diamante a partir de Tequila. 69

# LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
I. Algunas propiedades del diamante, carburo de silicio . . . . .	11
II. Valores promedio de los parámetros en técnicas tradicionales de DVQ. . . . .	34
III. Parámetros experimentales. . . . .	35