

Estudio computacional de un Reactor de Deposición Química en fase de vapor asistido por microondas excitado en el modo axialmente simétrico TM_{013} , para la deposición de Diamante.

DIEGO ARMANDO BELTRÁN PÉREZ



UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA

2024

Estudio computacional de un Reactor de Deposición Química en fase de vapor asistido por microondas excitado en el modo axialmente simétrico TM_{013} , para la deposición de Diamante.

DIEGO ARMANDO BELTRÁN PÉREZ

Propuesta de investigación para optar al título de
físico

Director:

Eduardo Alberto Orozco Ospino
PhD Física
Universidad Industrial de Santander
Escuela de Física

Codirector:

Yerson F. Barragán Jiménez
MSc(c). Maestría en Física
Universidad Industrial de Santander

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA

BUCARAMANGA

2024

ÍNDICE GENERAL

Introducción	5
Formalismo Teórico y Esquema de simulación	7
Discusión de resultados	14
Conclusiones	21
Referencias	22

RESUMEN

TÍTULO: Estudio computacional de un Reactor de Deposición Química en fase de vapor asistido por microondas excitado en el modo axialmente simétrico TM_{013} , para la deposición de Diamante.*

AUTOR: Diego Beltrán, Eduardo A Orozco[†], Yerson F. Barragán[‡]

PALABRAS CLAVES: Plasma, Cavidades Resonantes, Modo TM_{013} , Películas de diamante, CVD.

DESCRIPCIÓN: El diamante posee diversas propiedades, tales como alta dureza, elevada resistencia al desgaste, alta conductividad térmica, transparencia en el rango infrarrojo, inercia química y excelentes características semiconductoras. Por estas razones, resulta de gran interés para la fabricación de materiales destinados a múltiples industrias. Los reactores para la deposición química en fase de vapor asistida por microondas (MWCVD) comúnmente utilizan cavidades resonantes para descomponer precursores como el metano y el hidrógeno molecular, suministrando cantidades suficientes de hidrógeno atómico y átomos de carbono, lo que permite la formación de estructuras de diamante monocristalinas (SCD) y policristalinas (PCD) de alta pureza y con elevadas tasas de crecimiento, en función de las exigencias industriales. En este trabajo se emplea la metodología propuesta por François Silva para diseñar y optimizar un reactor MWCVD operando en el modo TM_{013} , utilizando el software COMSOL Multiphysics, que permite acoplar eficientemente los módulos de plasma, radiofrecuencia (RF) y transferencia de calor. Los resultados se presentan en dos etapas. En la primera, se analiza la distribución inicial del campo eléctrico en el modo TM_{013} en ausencia de plasma, lo cual permite identificar las zonas de activación. En la segunda etapa, se simula la generación de plasma de hidrógeno a partir de la interacción del gas H_2 con el campo de microondas excitado en dicho modo. El proceso de activación del plasma se describe en detalle mediante gráficos que muestran la evolución temporal de la densidad electrónica, la densidad de hidrógeno y sus respectivas temperaturas hasta

* Propuesta de investigación.

[†] Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander. Director, Ph.D. Física.

[‡] Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander. Codirector, Msc(c).

alcanzar el estado estacionario. Adicionalmente, se examina la influencia de la presión sobre la concentración y temperatura tanto de los electrones como del gas.

Abstract

TITLE: Computational study of a Microwave Assisted Chemical Vapor Deposition Reactor excited in the axially symmetric mode TM_{013} , for Diamond deposition.*

AUTHOR: Diego Beltrán, Eduardo A Orozco[†], Yerson F. Barragán[‡]

KEYWORDS: Plasma, Resonant Cavities, Mode TM_{013} , Diamond Films, CVD.

Abstract: Diamond exhibits exceptional properties such as high hardness, excellent wear resistance, high thermal conductivity, infrared transparency, chemical inertness, and outstanding semiconducting behavior. These characteristics make it a material of great interest for diverse industrial applications. Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (MWCVD) reactors commonly employ resonant cavity systems to dissociate methane and molecular hydrogen precursors, thereby generating sufficient atomic hydrogen and carbon species to promote the growth of high-purity single-crystal (SCD) and polycrystalline (PCD) diamond structures with elevated growth rates.

In this study, the methodology proposed by François Silva is implemented to design and optimize an MWCVD reactor operating in the TM_{013} mode using COMSOL Multiphysics. This software enables the effective coupling of the Plasma, Radio Frequency (RF), and Heat Transfer modules.

The results are presented in two stages. First, the initial distribution of the electric field in the TM_{013} mode is analyzed in the absence of plasma to identify regions favorable for plasma activation. Then, the hydrogen plasma generation is simulated based on the interaction between H_2 gas and the microwave field. The activation process is detailed through time-resolved plots of electron density, hydrogen density, and their respective temperatures until a steady state is achieved. Additionally, the influence of pressure on both electron and gas concentrations and temperatures is evaluated.

* Propuesta de investigación.

[†] Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander. Director, Ph.D. Física.

[‡] Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander. Codirector, Msc(c).

Introducción

Existen muchos tipos de fuentes de plasma como las basadas en descargas creadas por corriente continua (cc), radiofrecuencia acoplada capacitivamente (rf) (RIE, PECVD), rf acoplada inductivamente (ICP, TCP, Helicon) y microondas (ECR, Surfatron) [1]. Estos recubrimientos consisten esencialmente en una fase de carbono amorfo y han encontrado aplicaciones en herramientas de corte, componentes microelectrónicos, fotoelectrónicos, sensores, piezas biomédicas y dispositivos aeroespaciales [2]. Existen tres procesos importantes para la deposición de diamante en sustratos: PVD, CVD y WET. El proceso PVD (Physical Vapor Deposition) implica el bombardeo de iones sobre un sustrato, expulsando iones del material objetivo. Esta técnica se usa comúnmente para la deposición de películas delgadas, aunque tiene una baja tasa de deposición y un alto costo inicial [3]. El proceso CVD (Chemical Vapor Deposition) genera un arco de plasma a partir de una fuente de alimentación y es adecuado para la deposición uniforme sobre superficies complejas. Variantes como el CVD térmico han mostrado ser extremadamente valiosas para la síntesis de películas de diamante de alta calidad. Sin embargo, en comparación con el filamento caliente de CVD, existe una desventaja, ya que el área de deposición está limitada por la longitud de onda electromagnética [4]. El proceso de MWCVD se puede resumir de la siguiente manera: las microondas disocian las moléculas del gas precursor (95 % de hidrógeno molecular y 5 % de metano) en hidrógeno atómico y radicales metilo (CH_x y C_2H_y), donde CH_x y C_2H_y son los principales radicales involucrados en el crecimiento del diamante, mientras que el hidrógeno naciente contribuye a la formación de la fase de diamante, evitando otras formas de carbono [5]. Por último, el proceso WET (Wet Chemical Etching) se usa en la fabricación de dispositivos semiconductores, empleando soluciones químicas líquidas para limpieza, grabado y deposición en la fabricación de circuitos integrados [6]. Las técnicas de deposición química de vapor, especialmente la MWCVD (Microwave Chemical Vapor Deposition), son fundamentales para la síntesis de materiales a base de carbono [7]. En dichos reactores, el sustrato se ubica convenientemente en la región donde se activa el plasma a partir de la interacción del gas H_2 con el componente de campo eléctrico del campo de microondas, que presenta intensidades en el rango de 1 a 3 [kV/cm]; de esta manera, se obtienen las especies involucradas en los procesos de formación y crecimiento de nanoestructuras y microestructuras de diamante [8]. Las aplicaciones tecnológicas de los plasmas son numerosas e incluyen la deposición de películas delgadas, el procesamiento de semiconductores, los tratamientos de materiales (modificación de la física y química de superficies, esterilización), lámparas, fuentes de luz y pantallas,

deposición de películas gruesas, tratamiento de residuos y análisis de materiales [1]. A continuación, se presenta el análisis cuantitativo obtenido de las simulaciones realizadas mediante el software COMSOL Multiphysics, para el crecimiento de diamante en un reactor CVD plasma activado por microondas. Iniciamos con la descripción del campo eléctrico dentro de la cavidad, simulado mediante el módulo de radiofrecuencia; seguido de la temperatura electrónica, así como del gas, obtenidas mediante el módulo de calor. Por último, los parámetros del plasma asociados a las densidades de electrones y de hidrógeno molecular, en relación con la presión del sistema, obtenidos mediante el módulo de plasma de COMSOL.

Formalismo Teórico y Esquema de simulación

La Figura 1 muestra el sistema físico considerado. La cavidad resonante se excita en el modo TM_{013} mediante un puerto central de inyección de microondas. El campo de microondas interactúa con el gas H_2 , confinado en la parte inferior de la cavidad por una ventana de cuarzo, la cual es transparente a las microondas, formando un plasma de hidrógeno sobre la base del sustrato.

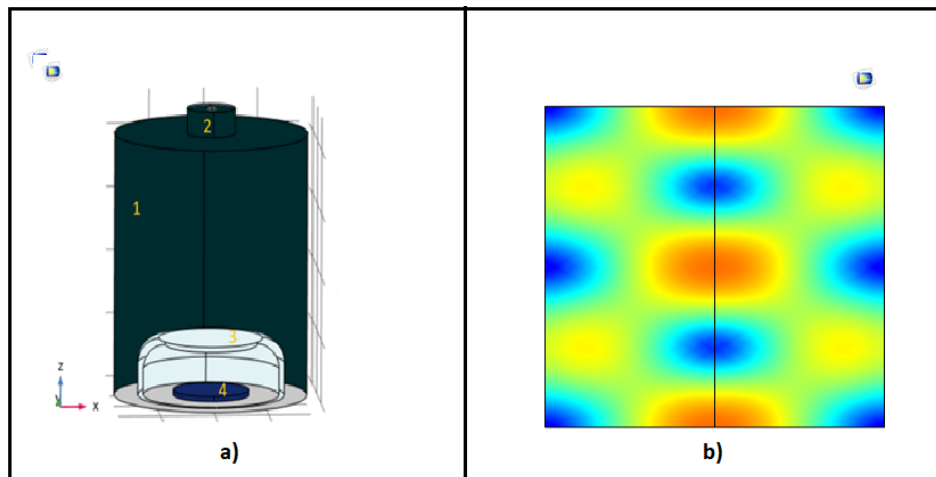


Figura 1: a) Esquema del reactor cilíndrico, la cavidad cilíndrica-1 es excitada en el modo TM_{013} utilizando el puerto de inyección de microondas-2. La ventana de cuarzo-3, transparente a las microondas, confina el gas H_2 ; formando el plasma de hidrógeno por la acción del campo de microondas, sobre la base del sustrato 4. b) Distribución espacial del campo eléctrico en el reactor excitado en el modo axialmente simétrico TM_{013}

Para simular el plasma en el reactor plásmico por descarga de microondas, basado en el modo cilíndrico TM_{013} se utilizó la metodología mostrada en la figura 2. Para el reactor considerado en el presente trabajo, los tres primeros pasos de dicha metodología se encuentran incorporados en la figura 1.

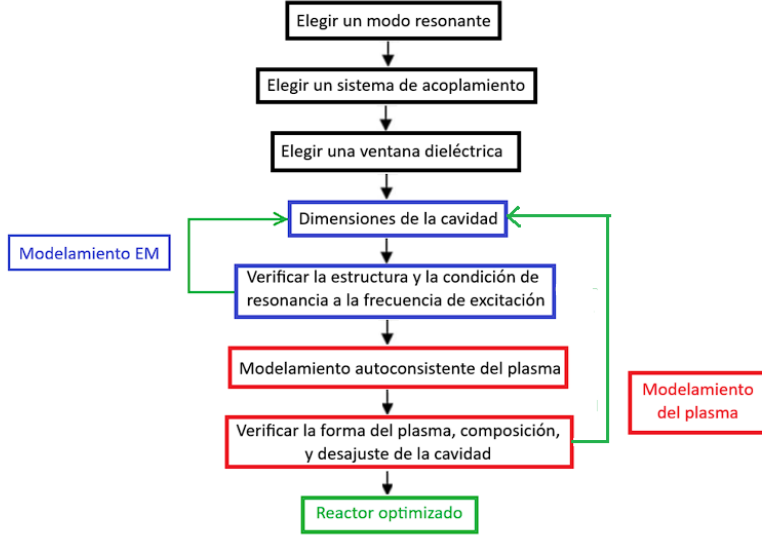


Figura 2: Metodología para el diseño y optimización de reactores plasmáticos por descarga de microondas

Las dimensiones iniciales de la cavidad cilíndrica se establecieron con el fin de obtener una frecuencia de resonancia de 2.45 GHz para el modo TM_{013} en ausencia de plasma. La descripción matemática de una cavidad resonante comienza a partir de las ecuaciones de Maxwell en el dominio de la frecuencia.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, \omega) = -\frac{\rho(\vec{r}, \omega)}{\epsilon_0} \quad (1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, \omega) = 0 \quad (2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, \omega) = -j\mu_0\mu_r\omega\vec{H}(\vec{r}, \omega) \quad (3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, \omega) = \vec{J} + j\epsilon_0\epsilon_r\omega\vec{E}(\vec{r}, \omega) \quad (4)$$

donde \vec{E} y \vec{H} son los campos eléctrico y magnético, respectivamente, \vec{J} es la densidad de corriente, ϵ_0 , μ_0 y ϵ_r , μ_r son la permitividad y permeabilidad del vacío y relativas del medio, respectivamente, ρ es la densidad de carga [9]. En las expresiones (3) y (4)

$$\omega = c(k_c^2 + k_z^2)^{1/2} \quad (5)$$

corresponde a la frecuencia de resonancia del modo TM_{mnp} considerado, donde $c = (\mu_0\epsilon_0)^{-1/2}$ es la velocidad de la luz en el vacío, $k_c = u_{mn}/R$ es el número de onda radial,

siendo R el radio de la cavidad y u_{mn} la n-ésima raíz de la función de Bessel de orden m , de primera especie, $J_m(k_c r)$. $k_z = p\pi/L$ es el número de onda axial, donde L es la longitud de la cavidad. [10],

Para modelar el plasma de hidrogeno, activado por microondas en la cámara, usando un modo cilíndrico TM_{013} , se utilizaron los módulos de Plasma, Radiofrecuencia (RF) y Transferencia de Calor del software COMSOL Multiphysics. En la interfaz de Plasma de Microondas, las ondas electromagnéticas se calculan en el dominio de la frecuencia, mientras que todas las demás variables se resuelven en el dominio del tiempo. A partir de las ecuaciones de Maxwell en el dominio de la frecuencia, se obtiene la ecuación que describe la componente eléctrica del campo electromagnético. [11] [12].

$$\nabla \times \hat{\mu}(\omega)^{-1} \nabla \times \hat{\mathbf{E}}(\vec{r}, \omega) = (\omega^2 \varepsilon_0 \hat{\varepsilon}_r(\omega) - j\omega \hat{\sigma}(\omega)) \hat{\mathbf{E}}(\vec{r}, \omega) \quad (6)$$

Donde el simbolo circunflejo, $\hat{\cdot}$, denota la transformada de Fourier de cada cantidad física. $\hat{\mu}(\omega)$, $\hat{\varepsilon}_r(\omega)$ y $\hat{\sigma}(\omega)$ representan la permeabilidad magnética, la permitividad eléctrica relativa y la conductividad eléctrica del plasma; respectivamente. ω es la frecuencia del campo electromagnético, y ε_0 representa la permitividad eléctrica del vacío. Para el sistema presentado, $\hat{\mu}(\omega) = \mu_0$

Para modos TM donde $H_z = 0$ y E_z finito, tenemos:

$$\nabla^2 E_z - \omega^2 \varepsilon_0 \left(\varepsilon_r - j \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \right) E_z = 0 \quad (7)$$

en coordenadas cilíndricas, la expresión anterior se escribe como :

$$\frac{\partial^2 E_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial E_z}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 E_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2} - k^2 E_z = 0 \quad (8)$$

donde:

$$k^2 = \omega^2 \varepsilon_0 \left(\varepsilon_r - j \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \right) \quad (9)$$

Al imponer condiciones de contorno sobre el radio R y la longitud L del cilindro , obtenemos la solución que describe el campo eléctrico, la cual es valida para $\sigma = 0$, caso particular para la cavidad vacia, tenemos entonces:

$$E_z(r, \theta, z) = J_n \left(\frac{\alpha_{mn}}{R} r \right) \cos(n\pi\theta) \cos \left(\frac{p\pi}{L} z \right) \quad (10)$$

Donde J_n es la función de Bessel de orden n , R y L son el radio y la altura del cilindro, respectivamente, α_{mn} es la raíz n -ésima de la función de Bessel m y p es el índice axial del modo TE_{mnp} . la componente radial tiene soluciones que dependen de funciones de Bessel y las componentes acimutal y axial tienen soluciones basadas en funciones armónicas.

Al considerar la cavidad con gas H_2 para activar el plasma con microondas la conductividad del gas es compleja y puede aproximarse mediante el modelo de Drude-Lorentz:

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{n_e e^2}{m_e(\nu_m + j\omega)} = \frac{\varepsilon_0 \omega_p^2}{(\nu_m + j\omega)} \quad (11)$$

donde

$$\nu_m = a \frac{P_g}{T_g} \quad (12)$$

representa la frecuencia de colisión electrón-neutrales; siendo P_g y T_g la presión y la temperatura del gas, respectivamente; a es una constante $a = 1 \times 10^{10} K s^{-1} / pa$, ω_p la frecuencia del plasma, n_e es la densidad de electrones, e y m_e son la carga y la masa del electrón, respectivamente.

$$\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{m_e \varepsilon_0} \quad (13)$$

La principal ventaja del enfoque fluido es que el plasma presenta una densidad finita, lo que permite modelarlo en función de la presión, la temperatura e incluso la velocidad del flujo gaseoso. Para los electrones, el fluido se modela utilizando ecuaciones de continuidad, ecuación de movimiento y las ecuaciones de conservación de energía. [13] La evolución de la densidad electrónica y la densidad de energía electrónica son descritas a partir de la ecuación

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{\Gamma}_e = R_e \quad (14)$$

$$\vec{\Gamma}_e = \left[-n_e (\boldsymbol{\mu}_e \cdot \vec{E}_a) - \vec{\nabla} (D_e n_e) \right] \quad (15)$$

donde n_e es la densidad de electrones, Γ_e es el vector de flujo de electrones, μ_e es la movilidad de los electrones, D_e es la difusividad de los electrones, E_a es el campo ambipolar y R_e representa la razón de cambio de los electrones que se producen o consumen por unidad de volumen durante las reacciones de impacto.

la ecuación de evolución de la densidad de energía electrónica es:

$$\frac{\partial n_\epsilon}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_\epsilon + E_a \cdot \Gamma_\epsilon = S_{en} + Q_{mw}/e \quad (16)$$

donde:

$$\Gamma_\epsilon = [-n_\epsilon(\mu_\epsilon \cdot E) - \nabla(D_\epsilon n_\epsilon)] \quad (17)$$

En la ecuación (15) n_ϵ es la densidad de energía electrónica, Γ_ϵ es el flujo de energía electrónica, $E_a \cdot \Gamma_\epsilon$ es la potencia eléctrica transferida por el campo ambipolar E_a , dicho campo se calcula a partir del potencial eléctrico obtenido de la solución de la ecuación de Poisson :

$$-\nabla \cdot \epsilon_0 \epsilon_r \nabla V = \rho \quad (18)$$

donde $\epsilon_r = 1$ y la densidad de carga espacial es

$$\rho = q \left(\sum_{k=1}^N Z_k n_k - n_e \right) \quad (19)$$

donde

$$n_k = \left(\frac{p}{k_B T} \right) \quad (20)$$

es la concentración de especies nacientes. Aquí $x_k = w_k/M_K M_n$, donde M_K es la masa molar promedio de las especies nacientes, M_n es la masa molar promedio del gas precursor (H_2) y w_k es la fracción de masa de la k-ésima especie.

$Q_{m\omega}$ es la potencia por unidad de volumen transferida por el campo de microondas a la componente electrónica del plasma, que se calcula a partir de:

$$Q_{m\omega} = \frac{1}{2} \text{Re}(\hat{J}_p \cdot \hat{E}^*) \quad (21)$$

donde E^* es el complejo conjugado de la componente eléctrica del campo electromagnético y $\hat{J}_p(r, \omega) = \hat{\sigma}(\omega) \hat{E}(r, \omega)$ es la densidad de corriente en el plasma.

R_e es la rapidez de creación o aniquilación de electrones, y S_e es la pérdida o ganancia de energía electrónica debido a las colisiones inelásticas, dada por:

$$R_e = \sum_{i=1}^M x_i k_i N_n n_e \quad (22)$$

$$S_e = \sum_{i=1}^M x_i k_i N_n n_e E_i \quad (23)$$

donde x_i, k_i y E_i son la fracción molar de la especie, el coeficiente de tasa y la pérdida de energía de la i -ésima reacción, respectivamente, y N_n es la densidad de los neutros.

Los coeficientes de tasa dependen de los datos de la sección transversal y de la función de distribución de Maxwell de la energía de los electrones

$$k_i = \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \int_0^\infty \epsilon \sigma_k(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (24)$$

donde ϵ es la energía del electrón, f la función de distribución de energía electrónica (EEDF) y σ_k es la sección transversal de la reacción. Las velocidades de reacción se utilizan luego para calcular la frecuencia de colisión de especies de electrones que alimenta la conductividad del plasma. La temperatura de los electrones para la EEDF maxwelliana esta dada:

$$T_e = \frac{2}{3} \bar{\epsilon} \quad (25)$$

Donde $\bar{\epsilon}$ es la energía media del electrón. Para las especies gaseosas más pesadas, como los iones y las moléculas neutras, las ecuaciones de continuidad son similares a las de los electrones; sin embargo, pueden incluir términos inerciales relacionados con la velocidad del flujo del gas de fondo (omitidos en este modelo). Si la especie es pesada y se mueve lentamente, su inercia no contribuye de manera significativa, por lo que puede omitirse sin afectar considerablemente la precisión del modelo [9].

el transporte de las especies pesadas ($H, H_2^+, H^+, H^*, H_2^*$) es modelado por :

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} (w_k) + \rho (u \cdot \nabla) w_k = \nabla \cdot j_k + R_k \quad (26)$$

donde ρ es la densidad del gas, w_k es la fracción molar de las especies k , u es el vector de velocidad de fluido de masa promedio, j es el vector de flujo difusivo y R_k es la tasa de especies k

En este trabajo se definió la química del plasma mediante una búsqueda bibliográfica de las secciones transversales de colisión (electrón-molécula), donde los electrones acelerados por un campo eléctrico promueven una serie de reacciones como:

- Dispersión elástica: $e + H_2 \rightarrow e + H_2$,
- Excitación de una especie: $e + H_2 \rightarrow e + H_2^*$
- Ionización $e + H_2 \rightarrow 2e + H_2^+$
- Disociación de la molécula: $e + H_2 \rightarrow e + 2H$.

En las simulaciones realizadas en el presente trabajo, solo se han considerado las reacciones más relevantes del sistema. La química de un plasma puede involucrar sólo un conjunto de reacciones y especies (como en el caso del hidrógeno atómico), o en el caso de los gases moleculares puede haber cientos de reacciones y de especies. Esto conlleva a complicaciones al momento de simular estos sistemas, debido al gran número de procesos físicos y químicos que pueden ocurrir y la gran cantidad de parámetros que deben proporcionarse al modelo. A menudo, los mecanismo químicos encontrados en un plasma se puede describir realizando una búsqueda bibliográfica de las secciones transversales de colisión (por ejemplo, el NSTdata) [14], pero si se trata de una química plasmática única es probable que se desconozca el proceso químico .

Por otra parte, las colisiones de átomos y moléculas ionizados (H^+ , H_2^+) con la pared de la cavidad pueden originar electrones secundarios , entre otros efectos; sin embargo, no juegan un papel fundamental en el sostenimiento del plasma activado por microondas. Por lo tanto, en el presente trabajo no se considera la interacción del plasma con la superficie de la cavidad. Para calcular la temperatura del gas, T_g , se utilizó un modelo de transferencia de calor conductivo; dado por la siguiente ecuación:

$$\rho_m C_p \frac{\partial T_g}{\partial t} - \nabla \cdot (k \nabla T_g) = Q_{Hs} \quad (27)$$

donde C_p es la capacidad calorífica específica a presión constante, k es la conductividad térmica del gas, y Q_{Hs} es la densidad de potencia entregada por los electrones a las especies pesadas del gas a través de colisiones; la cual se obtiene de la interfaz Plasma del software COMSOL Multiphysics.

Discusión De Resultados

Considerando que la cavidad del reactor MCPR es excitada en el modo acimutalmente simétrico TM_{013} , dicho sistema se simuló usando un esquema 2D. En las simulaciones se consideró presión del gas H_2 de 30 [kPa], una potencia de microondas de entrada de 3 [kW] y una frecuencia de 2.45[GHz], las dimensiones de la cavidad cilíndrica son radio ($R = 9cm$) y longitud ($L = 25cm$).

Campo eléctrico dentro de la cavidad

En la figura 3 se muestra la evolución temporal de la distribución espacial del campo eléctrico en la cavidad resonante. El periodo de la onda electromagnética es de (0.41ns) tenemos que para un instante posterior a aproximadamente dos periodos de onda ($t=1ns$), la energía entregada por la fuente de microondas se localiza principalmente sobre el sustrato, donde la intensidad de campo eléctrico es alrededor de 1.8 [kV/cm] (Figura 3a). Posteriormente, la intensidad de campo eléctrico disminuye significativamente sobre el sustrato para un tiempo ($t=0,1s$) la intensidad a disminuido a 0.2[KV/cm](Ver Figura 3d); un comportamiento atribuido al hecho de que el medio gaseoso (H_2) está siendo excitado, ionizado y dissociado por la energía de microondas. Estos resultados concuerdan con las magnitudes reportadas en la literatura para una descarga sostenida por radiación de microondas [7] [15].

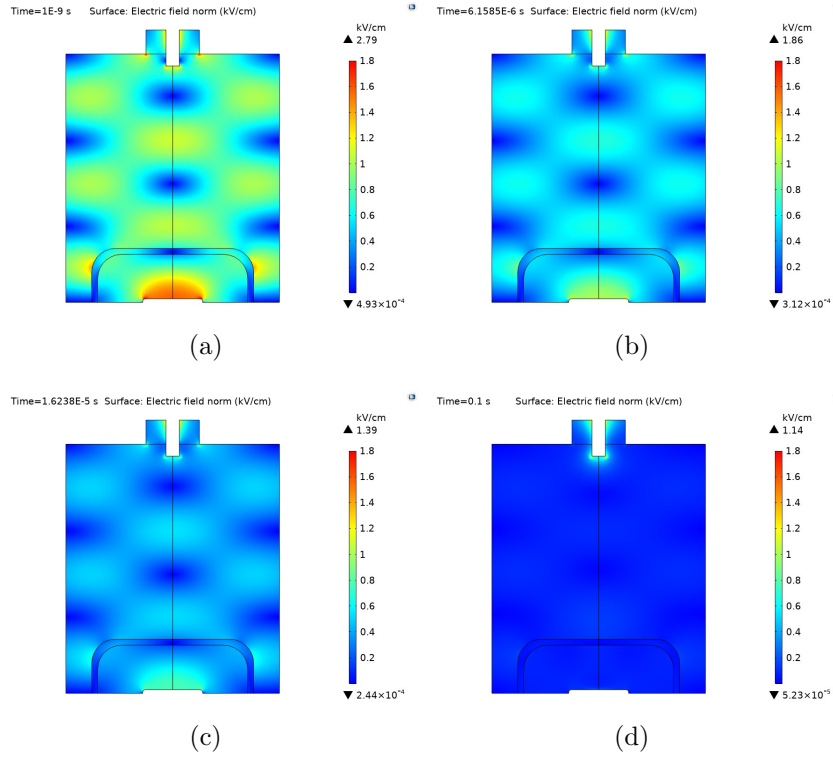


Figura 3: Componente eléctrica del campo de microondas, obtenido mediante simulación computacional con el módulo RF de COMSOL Multiphysics en diferentes instantes de simulación

Es importante enfatizar que el sistema presentado posee simetría acimutal, lo que genera una zona en la base de la cavidad donde puede activarse el plasma. En dicha zona debe colocarse el soporte del sustrato para facilitar el crecimiento de estructuras de diamante en el reactor de plasma.

Parámetros del plasma en función del tiempo

los resultados obtenidos en la figura 3a en un instante de tiempo $t=1\text{ns}$ predicen una intensidad de campo eléctrico en la base de la cavidad de aproximadamente 2 kV/cm , la cual se encuentra dentro del rango requerido para producir los plasmas de H y H_2 , de 1 a 3 kV/cm [16].

Para describir el proceso de generación del plasma a partir de la interacción del gas H_2 con el campo de microondas, en la Fig. 4 se presenta la distribución espacial de la densidad electrónica, la densidad atómica del hidrógeno, la temperatura electrónica y la temperatura del gas para diferentes tiempos de simulación, manteniendo constante la potencia de entrada de microondas de 3 [kW] y la presión de operación de 30 [kPa] .

Durante el análisis del comportamiento del plasma en el reactor CVD, se observó

un aumento progresivo en la concentración electrónica y en la densidad de hidrógeno atómico, mientras que la temperatura electrónica presentó una disminución paulatina. En contraste, la temperatura del gas mostró un incremento significativo a lo largo del tiempo.

El aumento en la concentración de electrones indica una mayor eficiencia en los procesos de ionización del hidrógeno molecular, lo cual contribuye a mantener el plasma activo. La mayor presencia de hidrógeno atómico sugiere una disociación eficiente del H_2 , promovida por colisiones electrón-molécula, lo que resulta favorable para el crecimiento del diamante, ya que dicho hidrógeno permite estabilizar la superficie del sustrato. Por otra parte, la disminución de la temperatura electrónica se atribuye a un régimen con mayor frecuencia de colisiones inelásticas, donde los electrones pierden energía al excitar y disociar moléculas. Finalmente, el aumento en la temperatura del gas se asocia a la transferencia de energía desde las especies cargadas hacia las moléculas neutras, lo que indica un acoplamiento eficiente del plasma con el medio gaseoso. Estas condiciones contribuyen a crear un entorno favorable para la deposición de diamante de alta calidad. [17].

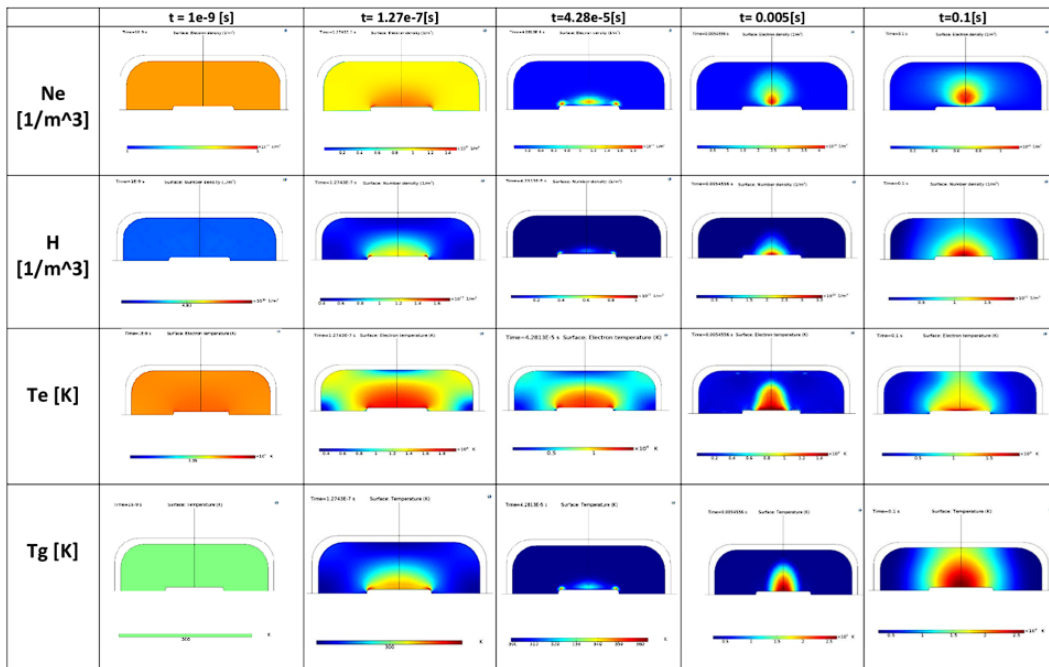


Figura 4: Evolución temporal de la concentración electrónica, concentración de hidrógeno atómico, temperatura electrónica, y temperatura del gas en el reactor MCPR en diferentes instantes de simulación.

Se observa que, en instante iniciales ($t=1ns$), la temperatura electrónica es del orden de los 30000 [K]; asociada a la energía cinética adquirida por los electrones debido al campo de microondas. Posteriormente, estos electrones alcanzan energía suficiente para generar las diversas reacciones, asociadas a las colisiones con las moléculas del gas H_2 ,

aumentando el número de especies ($e, H, H^*, H^+, H_2^+, H_2^*$) a partir de un efecto avalancha [18]. Por consiguiente, al inicio de la descarga, la disociación del hidrógeno inducida por impactos electrónicos constituye el proceso físico predominante. Posteriormente, a un tiempo de $t=0,1[s]$, se observa una disminución de la temperatura hasta aproximadamente 1500 K, atribuida al intercambio de energía mediante colisiones inelásticas entre electrones y moléculas de hidrógeno molecular, lo cual genera un incremento posterior en la temperatura del gas.

En la Fig.4 también se puede apreciar el incremento de la temperatura del gas H_2 para un tiempo de 1[ns] la temperatura sobre el sustrato es de 300[K] posteriormente, en ($t=0,1s$) la temperatura se ha incrementado a 2500[K] esto debido al aumento de las especies pesadas (hidrógeno atómico), que colisionan entre sí. Por lo tanto, tiene lugar el proceso físico de una disociación combinada: (i) generada por el impacto de electrones y (ii) por las colisiones entre los átomos y moléculas, que contribuyen al calentamiento de gas, se presenta entonces una transferencia de energía cinética de los electrones a las especies pesadas del gas relacionado con un incremento de energía térmica. Es fundamental generar un alto porcentaje de hidrógeno atómico para el proceso de crecimiento de la estructura de diamante, ya que previene la aparición de otras fases de carbono, como el grafito [14].

Temperatura electrónica y del gas en función de la presión

La temperatura electrónica del plasma, junto con la temperatura del gas, constituye un parámetro clave en los procesos de generación de hidrógeno atómico. La descarga de plasma sostenida mediante radiación de microondas facilita la disociación del hidrógeno molecular a través de distintos mecanismos, entre los que se incluyen el impacto electrónico, la disociación térmica inducida por el calentamiento del gas, o una disociación combinada que involucra ambas contribuciones. [5].

La figura 5 muestra las distribuciones espaciales de la temperatura electrónica y la temperatura del gas dentro del reactor MCPD para diferentes presiones de trabajo. Se observa que, a presiones relativamente bajas (5 kPa), la temperatura electrónica es mayor que 20000[K] mientras que la temperatura del gas es del orden de 1500 [K]. Esto indica que el hidrógeno atómico para este caso se produce principalmente por disociación por impacto de electrones ($e + H_2 \rightarrow e + 2H$).

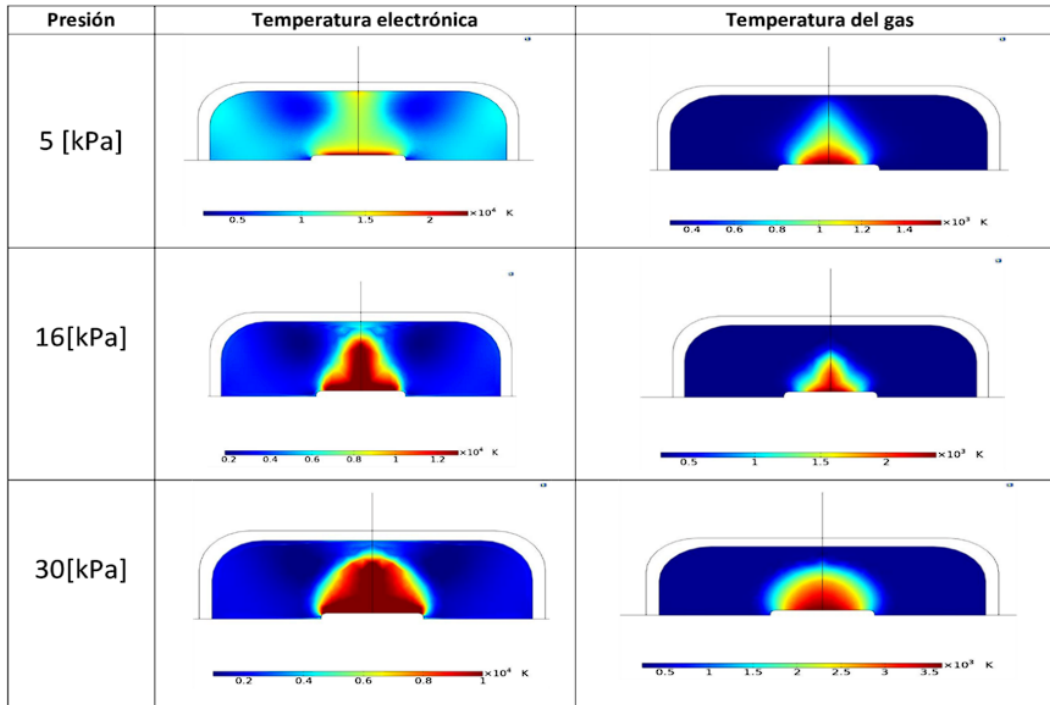


Figura 5: Distribuciones espaciales de la temperatura electrónica y la temperatura del gas dentro del reactor MCPR para diferentes presiones de trabajo. La potencia de MW se ajustó para mantener un volumen de plasma constante.

Al aumentar la presión de trabajo, la temperatura electrónica disminuye, adoptando un valor de 10000[K] para una presión de 30[kPa], mientras que la temperatura del gas se incrementa hasta alcanzar una temperatura del orden de los 3500[K] sobre el sustrato. Esto se debe al aumento en la frecuencia de colisión entre especies pesadas y los electrones, lo que da como resultado una transferencia de energía de los electrones a las especies pesadas conllevando a un aumento de la temperatura del gas. El proceso dominante es la disociación térmica del hidrogeno molecular ($H_2 + H \rightarrow 3H$) [1][5][10]. Por lo tanto, la obtención del hidrógeno atómico varía en función de la presión de trabajo. Estos resultados concuerdan con los reportados por Silva [6]. Kuo-Ping y Asmussen quienes mostraron experimentalmente la relación directa entre la tasa de crecimiento de la película de diamante y la presión de trabajo en reactores plasmáticos por descarga de microondas para el crecimiento de películas de diamante [8]. Así, un aumento en la presión del sistema conlleva a una mayor generación de Hidrógeno atómico sobre el sustrato debido al cambio en la temperatura del gas, permitiendo modificar la velocidad de crecimiento de los cristales nacientes en la película a partir del control de este parámetro de entrada [17].

Dependencia de la densidad de hidrógeno atómico de la presión

El hidrógeno atómico puede ser obtenido a partir de la disociación del hidrógeno molecular por impacto de electrones o bien por disociación térmica producida en el calentamiento del gas (colisiones entre los átomos y moléculas del gas) [19]. La Figura 6 muestra la distribución espacial de hidrógeno atómico obtenida para diferentes presiones de trabajo del gas H_2 en el instante de simulación ($t = 0,1s$). Se observa una dependencia directa de la concentración de hidrógeno sobre el sustrato con la presión de trabajo [20]. Note que a altas presiones (30kPa) se obtiene una densidad de aproximadamente 2×10^{22} [1/m³]. Esta alta concentración de hidrógeno atómico naciente favorece la formación de la fase de diamante sobre otras formas de carbono mediante el crecimiento preferencial [21]. Este resultado concuerda con los reportados en la literatura para una atmósfera de trabajo controlada [22].

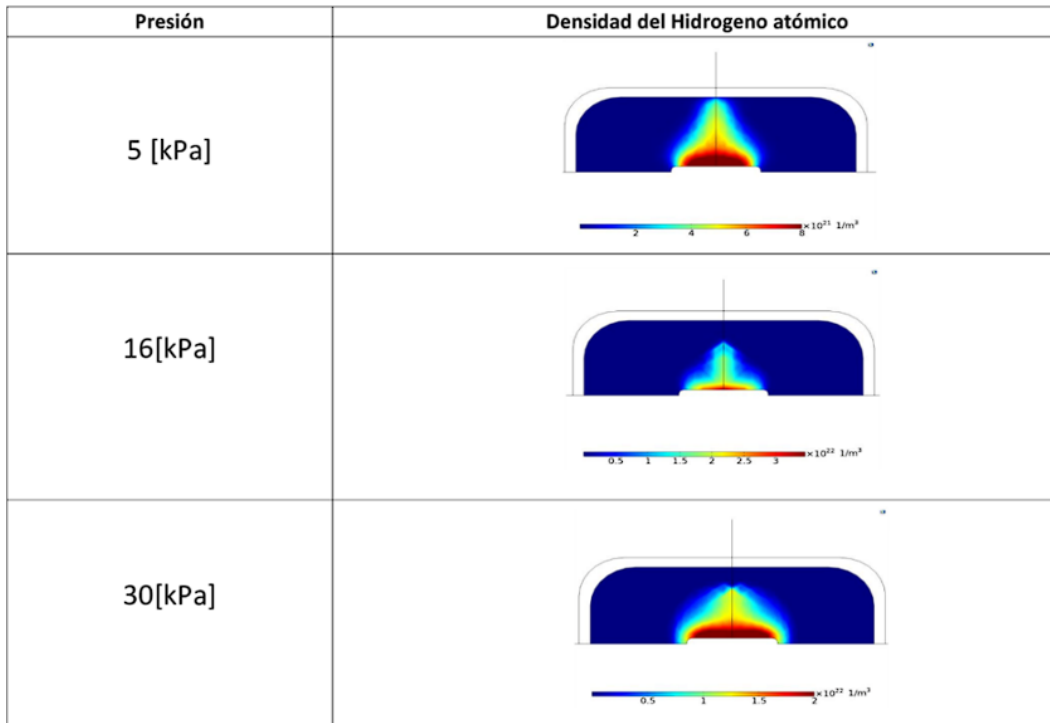


Figura 6: Distribución espacial de la densidad atómica del hidrógeno sobre el sustrato (reactor MCPR) en función de la presión de trabajo. La potencia de microondas se ajustó a 3[kW] para mantener un volumen de plasma constante.

Densidad de electrones e iones

La figura 7.a muestra la distribución espacial de la densidad electrónica del plasma de H_2 Para una presión de 30[kPa], se observa una alta densidad de electrones cerca del sustrato lo que indica que sobre este están ocurriendo diversas reacciones que compone

este plasma (colisiones de elásticas, excitación, disociación y ionización), creando una alta cantidad de especies importantes para el crecimiento y estructuras de los cristales en formación de las películas de diamante [23].

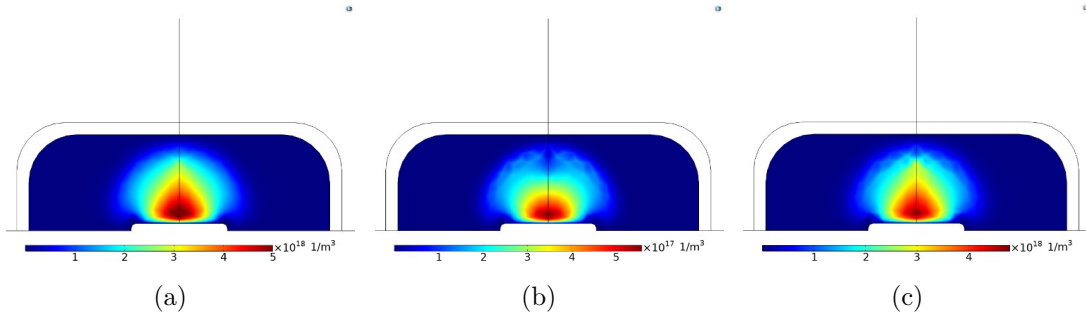


Figura 7: a) Densidad de electrones, b) densidad de iones de hidrogeno atómico(H^+), c) densidad de iones de hidrogeno molecular (H_2^+) en el instante de simulación $t = 0,1\text{s}$

Se ha demostrado que las altas densidades de iones de H^+ y de H_2^+ (ver Fig. 7) son de gran importancia porque influyen activamente en la formación de películas de diamante. Cuando el sustrato se conecta a un potencial negativo, se genera un flujo de iones que afecta fuertemente el número, la densidad y la forma de los núcleos formados en las etapas iniciales de deposición [17]. Además, la energía suministrada por el bombardeo iónico puede favorecer la difusión de los átomos, la disociación de cúmulos más grandes y mejorar la adhesión entre la película naciente y el sustrato [24].

Conclusiones

Se verificó una zona central de activación del plasma mediante el módulo de radiofrecuencia de COMSOL Multiphysics, simulando la componente del campo eléctrico. Además, se analizó la influencia de la presión tanto en el aumento de hidrógeno atómico como en la variación de la temperatura del gas. La activación del plasma se describió detalladamente a través de gráficos que muestran la evolución temporal de la densidad electrónica, la densidad del hidrógeno y sus respectivas temperaturas, hasta alcanzar un estado estacionario.

Los resultados obtenidos son de interés para comprender el comportamiento de parámetros físicos del sistema, y su relación con parámetros controlables experimentalmente, como la presión del gas H_2 y la potencia de microondas, entre otros.

REFERENCIAS

- [1] N St J Braithwaite. Introduction to gas discharges. *Plasma sources science and technology*, 9(4):517, 2000.
- [2] KK Chattopadhyay, P Mitra, S Chaudhuri, and AK Pal. Grain boundary barrier height in polycrystalline diamond films produced by dc plasma deposition of co2 and hydrogen. *Materials Letters*, 18(5-6):313–317, 1994.
- [3] Ankit Tyagi, RS Walia, Qasim Murtaza, Shailesh M Pandey, Pawan K Tyagi, and Bharat Bajaj. A critical review of diamond like carbon coating for wear resistance applications. *International journal of refractory metals and hard materials*, 78:107–122, 2019.
- [4] YF Li, JJ Su, YQ Liu, MH Ding, XL Li, G Wang, PL Yao, and WZ Tang. Design of a new tm021 mode cavity type mpcvd reactor for diamond film deposition. *Diamond and related materials*, 44:88–94, 2014.
- [5] Brijmohan Paramanik and Debajyoti Das. Synthesis of nanocrystalline diamond embedded diamond-like carbon films on untreated glass substrates at low temperature using (c2h2+ h2) gas composition in microwave plasma cvd. *Applied Surface Science*, 579:152132, 2022.
- [6] Duy Phong Pham, Hongrae Kim, Jiwon Choi, Donghyun Oh, Yung-Bin Chung, Woo-Seok Jeon, Jungyun Jo, Vinh-Ai Dao, Suresh Kumar Dhungel, and Junsin Yi. In-situ pecvd-based stoichiometric sio2 layer for semiconductor devices. *Optical Materials*, 137:113536, 2023.
- [7] JJ Su, YF Li, XL Li, PL Yao, YQ Liu, MH Ding, and WZ Tang. A novel microwave plasma reactor with a unique structure for chemical vapor deposition of diamond films. *Diamond and related materials*, 42:28–32, 2014.
- [8] F Silva, K Hassouni, X Bonnin, and A Gicquel. Microwave engineering of plasma-assisted cvd reactors for diamond deposition. *Journal of physics: condensed matter*, 21(36):364202, 2009.
- [9] Jerome A Cuenca, Soumen Mandal, Evan LH Thomas, and Oliver A Williams. Microwave plasma modelling in clamshell chemical vapour deposition diamond reactors. *Diamond and Related Materials*, 124:108917, 2022.

-
- [10] EA Orozco, P Tsygankov, YF Barragan, JA Hernández, A Martinez-Amariz, and FF Parada. Computational study of a microwave plasma reactor based on the tm 112 mode for diamond deposition. *Applied Physics A*, 129(12):842, 2023.
- [11] N Derkaoui, C Rond, Thomas Gries, Gérard Henrion, and A Gicquel. Determining electron temperature and electron density in moderate pressure h₂/ch₄ microwave plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(20):205201, 2014.
- [12] Alexandre Tallaire, Jocelyn Achard, François Silva, Ovidiu Brinza, and Alix Gicquel. Growth of large size diamond single crystals by plasma assisted chemical vapour deposition: Recent achievements and remaining challenges. *Comptes Rendus Physique*, 14(2-3):169–184, 2013.
- [13] AYTR Inspektor, Y Liou, T McKenna, and R Messier. Plasma cvd diamond deposition in cho systems. *Surface and Coatings Technology*, 39:211–221, 1989.
- [14] Alix Gicquel, Khaled Hassouni, François Silva, and Jocelyn Achard. Cvd diamond films: from growth to applications. *Current Applied Physics*, 1(6):479–496, 2001.
- [15] Xiao-Jing Li, Shun Zhou, Gang Chen, Da-Sen Wang, Ning Pei, Hai-Lin Guo, Feng-Ming Nie, Xu Zhang, and Shi Feng. Systematic research on the performance of self-designed microwave plasma reactor for cvd high quality diamond. *Defence Technology*, 14(5):373–379, 2018.
- [16] Kazuhiro Suzuki, Atsuhito Sawabe, and Tadao Inuzuka. Growth of diamond thin films by dc plasma chemical vapor deposition and characteristics of the plasma. *Japanese journal of applied physics*, 29(1R):153, 1990.
- [17] C-P Chang, Daniel L Flamm, Dale E Ibbotson, and JA Mucha. Diamond crystal growth by plasma chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 63(5):1744–1748, 1988.
- [18] AL Vikharev, AM Gorbachev, AV Kozlov, VA Koldanov, AG Litvak, NM Ovechkin, DB Radishev, Yu V Bykov, and M Caplan. Diamond films grown by millimeter wave plasma-assisted cvd reactor. *Diamond and related materials*, 15(4-8):502–507, 2006.
- [19] JA Mucha, DL Flamm, and DE Ibbotson. On the role of oxygen and hydrogen in diamond-forming discharges. *Journal of applied physics*, 65(9):3448–3452, 1989.
- [20] Bradford Bennett Pate. The diamond surface: atomic and electronic structure. *Surface science*, 165(1):83–142, 1986.
- [21] JC Angus, F Aa Buck, M Sunkara, TF Groth, CC Hayman, and R Gat. Diamond growth at low pressures. *MRS bulletin*, 14(10):38–47, 1989.
- [22] Michael E Coltrin and David S Dandy. Analysis of diamond growth in subatmospheric dc plasma-gun reactors. *Journal of Applied Physics*, 74(9):5803–5820, 1993.

-
- [23] MA Cappelli, TG Owano, and CH Kruger. High growth rate diamond synthesis in a large area atmospheric pressure inductively coupled plasma. *Journal of Materials Research*, 5(11):2326–2333, 1990.
- [24] Peter K Bachmann. Microwave plasma chemical vapor deposition of diamond. In *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*, pages 821–850. CRC Press, 2018.