

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA**

**CRECIMIENTO DE NANOESTRUCTURAS 1D**  
**DE SILICIO Y CARBONO POR CVD CATALÍTICO**  
*Nanohilos de  $SiO_x$ , Nanocables  $SiC/SiO_x$ , Nanotubos de carbono*

**TESIS DOCTORAL**  
**ELENA LÓPEZ-CAMACHO COLMENAREJO**

**DIRECTORAS:**

**DRA. CRISTINA GÓMEZ-ALEIXANDRE FERNÁNDEZ**  
**DRA. MERCEDES FERNÁNDEZ RODRÍGUEZ**

**INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID (CSIC)**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INGENIERÍA DE SUPERFICIES**

Madrid, Marzo 2008

Dpto. de Física Aplicada C-XII  
Facultad de Ciencias  
Universidad Autónoma de Madrid



Dpto. de Física e Ingeniería de Superficies  
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas



CRECIMIENTO DE NANOESTRUCTURAS 1D  
DE SILICIO Y CARBONO POR CVD CATALÍTICO  
*Nanohilos de SiO<sub>x</sub>, Nanocables SiC/SiO<sub>x</sub>, Nanotubos de carbono*

Memoria presentada por  
Elena López-Camacho Colmenarejo  
En la Facultad de Ciencias de la  
Universidad Autónoma de Madrid para optar al grado de  
DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS

Madrid, Marzo 2008

## ***Motivación y objetivos del trabajo***

Este trabajo ha sido desarrollado en el Departamento de Física e Ingeniería de Superficies del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid perteneciente al CSIC, bajo la dirección de las Dras. Cristina Gómez-Aleixandre y Mercedes Fernández Rodríguez. El trabajo del grupo está centrado fundamentalmente en el estudio de los procesos de síntesis mediante técnicas químicas en fase de vapor, y caracterización de materiales avanzados. Entre los materiales estudiados interesa señalar el óxido y nitruro de silicio, de gran interés en el ámbito de Microelectrónica, y otros como el carbono tipo diamante (DLC), diamante, nitruro de boro y compuestos ternarios basados en nitruro de boro de amplia utilización en el área de los recubrimientos protectores de alta dureza. Todos ellos sintetizados en forma de capa delgada mediante técnicas de deposición química en fase de vapor.

En los últimos años, dado el interés de los materiales nanoestructurados con propiedades excepcionales asociadas a sus dimensiones en escala nanométrica, gran parte de los esfuerzos del grupo se han dirigido hacia el crecimiento de nanoestructuras unidimensionales de diferentes tipos de materiales como por ejemplo: nanohilos de óxido de silicio, nanocables de carburo de silicio cristalizado recubierto de óxido de silicio amorfo o los nanotubos de carbono. Este tipo de nanoestructuras presentan propiedades mecánicas, electrónicas, térmicas, de emisión de campo etc, que superan ampliamente las correspondientes al material en forma masiva. Por otra parte, las técnicas de análisis de alta resolución (HRSEM, HRTEM y AFM) han experimentado un excepcional desarrollo que permite la identificación y caracterización de los diferentes tipos de nanoestructuras que pueden formarse durante el proceso de síntesis permitiendo de esta forma establecer los posibles mecanismos de crecimiento al variar las condiciones experimentales.

Por todo ello, este trabajo se ha centrado fundamentalmente en el estudio del crecimiento de diferentes nanoestructuras por CVD térmico catalítico sobre substratos de silicio. Entre las ventajas más importantes de esta técnica cabe destacar la capacidad de cubrir grandes superficies con alta densidad de nanoestructuras, así como el control de la zona específica de crecimiento asociada a los puntos donde se encuentra el

catalizador (Ni). Por otra parte, el estudio de la influencia de los diferentes parámetros tanto en el proceso propiamente dicho como en las características de las nanoestructuras resultantes nos ha permitido establecer los mecanismos de crecimiento de los diferentes tipos de nanoestructuras crecidas.

A lo largo del estudio, se ha mostrado particularmente importante para el desarrollo del proceso de crecimiento de cualquier tipo de nanoestructuras la etapa de preparación del catalizador, previa a la etapa de crecimiento. En particular, se han estudiado detalladamente los procesos que tienen lugar en el conjunto sustrato/catalizador durante el calentamiento hasta la temperatura de síntesis, que pueden conducir en ciertas condiciones a la desactivación total de las partículas catalíticas. Una vez preparado de forma adecuada el sistema catalizador/sustrato, indudablemente la parte fundamental del trabajo se ha centrado en el estudio de los diferentes mecanismos de crecimiento dependiendo de las especies precursoras presentes durante el proceso de deposición.

Como se muestra a lo largo de esta Memoria, utilizando un único sistema catalizador/sustrato (Ni/Si), es posible obtener nanohilos de  $\text{SiO}_x$ , nanotubos de carbono, nanocables  $\text{SiC/SiO}_x$ , nanocables  $\text{SiC/a:C}$  o nanoesferas de carbono variando convenientemente ciertos parámetros experimentales como: la temperatura del proceso, el flujo de gases, la naturaleza del medio gaseoso de reacción, etc.. Es importante señalar el interés de la aportación de este trabajo al estado del arte actual sobre crecimiento de nanohilos de  $\text{SiO}_x$  y nanocables de  $\text{SiC/SiO}_x$ , éstos últimos obtenidos a temperaturas particularmente bajas para este material, ya que existe escasa documentación bibliográfica sobre ambos temas. Este hecho puede sorprender dado el interés de estas formas nanoestructuradas para su aplicación en diferentes campos tecnológicos, pero se comprende si se considera la complejidad asociada a los procesos de crecimiento, que requieren un estudio cuidadoso y exhaustivo del sistema como el que ha sido realizado en el presente trabajo.

# Índice

## I INTRODUCCIÓN

1.1	Introducción.....	1
1.2	Nanoestructuras inorgánicas.....	2
1.2.1	Estrategias de síntesis.....	3
1.2.1.1	Métodos de crecimiento a partir de un líquido.....	4
1.2.1.2	Métodos de crecimiento a partir de un gas.....	7
1.2.1.3	Métodos de crecimiento a partir de un sólido.....	12
1.2.1.4	Otros métodos.....	13
1.3	Propiedades y aplicaciones de las nanoestructuras 1D.....	15
1.4	Diferentes tipos de nanoestructuras.....	19
1.4.1	Nanohilos de óxido de silicio.....	19
1.4.2	Nanocables de SiC/SiOx.....	21
1.4.3	Estructuras de carbono .....	22
1.4.3.1	Formas alotrópicas del carbono.....	23
1.4.3.2	Nanofibras de carbono.....	25
1.4.3.3	Nanotubos de carbono.....	27
1.5	Referencias.....	29

## II TÉCNICAS EXPERIMENTALES: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.

2.1	Introducción.....	31
2.2	Técnicas de síntesis: C-CVD.....	31
2.3	Técnicas de caracterización:.....	33
2.3.1	Microscopías.....	33
2.3.2	Espectroscopías.....	40
2.4	Referencias.....	48

....

### III. PREPARACIÓN Y ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

3.1	Introducción.....	49
3.2	Preparación de la capa metálica y formación de islas.....	50
3.2	Calentamiento a baja presión y posterior tratamiento en atmósfera controlada.....	52
3.3.1.	Formación de cráteres durante el calentamiento a baja presión.....	52
3.3.2	Calentamiento previo y tratamiento en Ar.....	56
3.3.3	Calentamiento previo y tratamiento en N <sub>2</sub> .....	58
3.3.4	Calentamiento previo y tratamiento en H <sub>2</sub> .....	59
3.4	Etapas de calentamiento en atmósfera controlada.....	61
3.4.1	Calentamiento en Ar.....	62
3.4.2	Calentamiento en N <sub>2</sub> .....	63
3.4.3	Calentamiento en H <sub>2</sub> .....	63
3.5	Resumen y conclusiones.....	65
3.6	Referencias.....	69

### IV. CRECIMIENTO DE NANOESTRUCTURAS DE SILICIO POR CVD TÉRMICO ASISTIDO POR CH<sub>4</sub>

4.1	Introducción.....	71
4.2	Crecimiento de nanoestructuras en diferentes medios gaseosos.....	71
4.2.1	Crecimiento en Ar.....	72
4.2.2	Crecimiento en N <sub>2</sub> .....	74
4.2.3	Crecimiento en H <sub>2</sub> .....	78
4.3	Crecimiento de nanocables (SiC/SiO <sub>2</sub> ) en procesos combinados Ar/H <sub>2</sub> .....	81
4.3.1	Efecto de la presión de hidrógeno .....	85
4.3.2	Efecto de la temperatura.....	87
4.3.3	Efecto del flujo de CH <sub>4</sub> .....	91
4.3.3.1	Crecimiento a 950°C.....	92
4.3.3.2	Crecimiento a 850°C.....	97
4.4	Modelo de crecimiento.....	100
4.5	Referencias.....	106

### V. CRECIMIENTO DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DE C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

5.1	Introducción.....	109
5.2	Modelos de crecimiento.....	111
5.3	Preparación del catalizador.....	115
5.4	Crecimiento de nanoestructuras de carbono.....	117
5.4.1	Efecto de la temperatura.....	118
5.4.2	Efecto de la presión de N <sub>2</sub> .....	124
5.5	Referencias.....	128

# Capítulo I

## *Introducción*

### 1.1 INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono en 1991[1], el interés por los nanomateriales unidimensionales ha crecido de forma considerable. El campo de los nanomateriales incluye muy diferentes disciplinas desde la química, la física, la ingeniería o la biología, por lo que los objetivos de investigación han cubierto un amplio espectro de temas diferentes. Algunos ejemplos de materiales de este tipo son los nanocristales coloidales, los fullerenos, los nanotubos de carbono o los nanohilos inorgánicos. Interesa destacar que existe una amplia bibliografía relativa a los nanotubos de carbono, pero sin embargo muchos tipos de nanohilos aún no han sido investigados.

Entre los métodos de síntesis empleados para este tipo de materiales, en general los métodos químicos presentan mayor versatilidad que los físicos, y así la síntesis solvotermal, hidrotermal y carbotérmica han sido las técnicas más utilizadas.

El trabajo descrito en la presente Memoria se ha centrado fundamentalmente en el estudio de los mecanismos de crecimiento de nanoestructuras de silicio y carbono como es el caso de los nanotubos de carbono, los nanohilos de óxido de silicio y los nanocables SiC/SiO<sub>x</sub>, obtenidas por la técnica de CVD. Como se muestra a lo largo de la Memoria, controlando los parámetros experimentales es posible variar el mecanismo de crecimiento de las nanoestructuras crecidas sobre un único sistema substrato-

catalizador (Ni/Si) lo que da como resultado también nanoestructuras de naturaleza diferente.

## 1.2 NANOESTRUCTURAS INORGÁNICAS

Las nanoestructuras inorgánicas se definen como estructuras de materiales inorgánicos en las que al menos una de las dimensiones varían en el rango 1-100 nm. Este tipo de materiales está recibiendo un interés creciente debido a sus fascinantes propiedades y aplicaciones que resultan ser superiores a las de sus homólogos en forma de material masivo (“*bulk*”) [2-3]. La capacidad de formar estas estructuras resulta fundamental en el campo de la ciencia y tecnología modernos y actualmente existen numerosas posibilidades para poder sintetizarlas o simplemente para reducir las dimensiones de las microestructuras a escala nanométrica.

El desarrollo de este tipo de materiales ha tenido una relevancia especial en el campo de la microelectrónica, más concretamente en los circuitos integrados en donde materiales con dimensiones más pequeñas permiten incluir un mayor número de componentes por chip, realizar operaciones más rápidas, reducir los costes y realizar un menor consumo de potencia, en definitiva, poder obtener un mejor rendimiento del proceso. Actualmente existen también otras tecnologías, como por ejemplo el almacenamiento de información, en las que uno de los objetivos fundamentales consiste en la miniaturización de los materiales para aumentar la capacidad de almacenamiento. Así, se están realizando grandes esfuerzos para desarrollar componentes de almacenamiento óptico y magnético de dimensiones del orden de una decena de nanómetros [4-5].

Además de las aplicaciones de las nanoestructuras unidimensionales (nanohilos, nanovarillas, nanocintas o nanotubos) en física mesoscópica y en la fabricación de dispositivos a nivel nanométrico, estas nanoestructuras constituyen un sistema de gran interés para investigar la dependencia de las propiedades eléctricas, térmicas o mecánicas con la reducción de tamaño y dimensiones.

El desarrollo de las nanoestructuras 1D ha sido lento en comparación con el alcanzado en el caso de los dots cuánticos, principalmente debido a las dificultades asociadas con la síntesis y fabricación de estas nanoestructuras con dimensiones,

morfología, y composición química bien controladas. Aunque las nanoestructuras 1D se pueden crear ahora un número elevado de técnicas de nanolitografía avanzada tales como escritura de rayo electrónico (e-beam) o de rayo iónico focalizado (FIB), litografía de rayos-X o de ultravioleta, sigue resultando necesario un mayor desarrollo de estas técnicas para obtenerlas en cantidades apreciables y en un amplio rango de materiales de forma rápida y a bajo coste. De este modo, los métodos no convencionales basados en la síntesis química pueden suponer una estrategia alternativa para generar nanoestructuras unidimensionales de una amplia diversidad de materiales.

### ***1.2.1 Estrategias de síntesis***

El crecimiento de nanoestructuras unidimensionales está fundamentalmente controlado por el proceso de cristalización. En este proceso, la evolución de un sólido a partir de un líquido, gas o fase sólida tiene lugar en dos etapas consecutivas: la nucleación y el crecimiento. Cuando la concentración de unidades estructurales (átomos, iones o moléculas) de un sólido llega a ser suficientemente alta, éstas se agregan en pequeños “clusters” o núcleos produciéndose la nucleación homogénea. Si el suministro de unidades estructurales es continuo, los núcleos formados pueden servir como semillas para el crecimiento de estructuras de mayores dimensiones. Aunque el fenómeno de cristalización ha sido objeto de estudio durante muchos años, aún se conoce muy poco de este proceso, y no resulta sencillo su control. Sin embargo, es comúnmente aceptado que para conseguir la formación de un cristal perfecto se requiere un equilibrio reversible entre las unidades estructurales sobre una superficie sólida y estas mismas en fase fluida (vapor, solución, fundido,..). Estas condiciones permiten a las unidades estructurales adoptar fácilmente las posiciones correctas en el desarrollo de una red cristalina con orden a largo alcance.

Entre las características más importantes que deben tenerse en cuenta en el proceso de formación de nanoestructuras interesa señalar la morfología, dimensiones y la distribución uniforme sobre el sustrato, factores que deben ser cuidadosamente controlados. En los últimos años se han examinado una gran variedad de métodos químicos para producir estructuras 1D con diferentes niveles de control sobre estos parámetros. Algunas de estas estrategias de síntesis, recogidas en la figura 1, incluyen:

- a) Aprovechamiento de la anisotropía en la estructura cristalográfica de un sólido para

lograr el crecimiento 1D; b) Introducción de una interfase líquido-sólido para reducir la simetría de la semilla; c) Utilización de patrones con morfología 1D para dirigir la formación de las nanoestructuras; d) Control de la sobresaturación para modificar el hábito de crecimiento de la semilla; e) Empleo de agentes controladores de velocidad de crecimiento de alguna de las caras de las semillas; f) Autoensamblaje de estructuras 0D; g) Reducción del tamaño de microestructuras 1D [6-7].

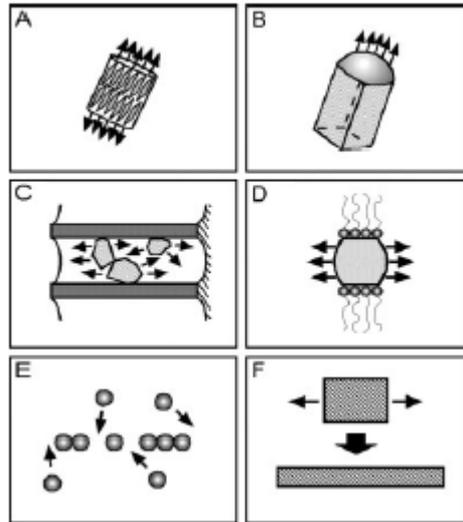


Fig.1 Ilustración de seis estrategias de síntesis diferentes para lograr el crecimiento unidimensional: A) Por la anisotropía del cristal; B) Confinamiento por una gota líquida en un proceso VLS; c) Empleo de plantillas; d) Control cinético por la presencia de un agente limitante; e) Autoensamblaje de estructuras 0D; f) Reducción del tamaño de una microestructura 1D[8].

Gran parte de estos procesos han sido propuestos recientemente por lo que gran parte de sus características (reproducibilidad, uniformidad y pureza del producto, efectividad del coste o mecanismo) son sólo ligeramente conocidas. A continuación se describen brevemente algunos de los métodos de crecimiento más habituales:

### ***1.2.1.1 Métodos de crecimiento a partir de un líquido***

#### **a) Materiales con estructura cristalina altamente anisotrópica**

Algunos sólidos crecen espontáneamente en forma de nanoestructuras 1D, debido a que el hábito de crecimiento viene determinado por el enlace altamente anisotrópico de la propia estructura cristalina, que dicta que el crecimiento únicamente se produzca en una dirección. Materiales como selenio, telurio y calcogenuros de

molibdeno por ejemplo, se obtienen fácilmente como nanohilos debido a su enlace altamente anisotrópico, el cual hace que la cristalización se produzca a lo largo del eje *c* de la estructura.

Uno de los ejemplos más característicos es el polinitruro de azufre,  $(\text{SN})_x$ , polímero inorgánico estudiado ampliamente en la década de los 70 debido a sus interesantes propiedades metálicas y superconductoras [8]. A partir de la fase gaseosa  $(\text{SN})_x$  se obtenían nanohilos uniformes de  $\sim 20$  nm de diámetro y varias centenas de micras de longitud, que incluso llegaban a formar ramilletes. Irónicamente, en aquel momento se intentaba obtener monocristales de dimensiones lo más grande posible y la mayor parte de los investigadores intentaban evitar la morfología hilada de estos materiales.

#### **b) Síntesis mediante el uso de plantillas**

La utilización de plantillas permite obtener de una manera directa nanoestructuras unidimensionales. La plantilla actúa como molde, en el que se forma *in situ* un nuevo tipo de material con una morfología complementaria a la del molde. Los canales nanométricos de la plantilla se rellenan bien a partir de una solución ó bien por los métodos sol-gel o electroquímico

En la actualidad ya se ha utilizado con éxito una amplia variedad de patrones entre los que mencionaremos: bordes de escalón en la superficie de un sustrato, canales dentro de un material poroso, estructuras autoensambladas con surfactantes orgánicos o bloques de copolímeros, macromoléculas biológicas (cadenas de ADN o virus con forma de varilla), etc. Sin embargo, las plantillas más utilizadas son las membranas de alúmina (fig.2) y las poliméricas con gran área superficial y tamaño de poro uniforme. Ambos tipos de membrana pueden ser adquiridos comercialmente o bien fabricadas en el laboratorio. La película polimérica puede ser irradiada con iones pesados para generar así los poros, que posteriormente pueden ser ensanchados por ataque químico. Estos poros suelen estar distribuidos aleatoriamente por toda la superficie de la membrana.

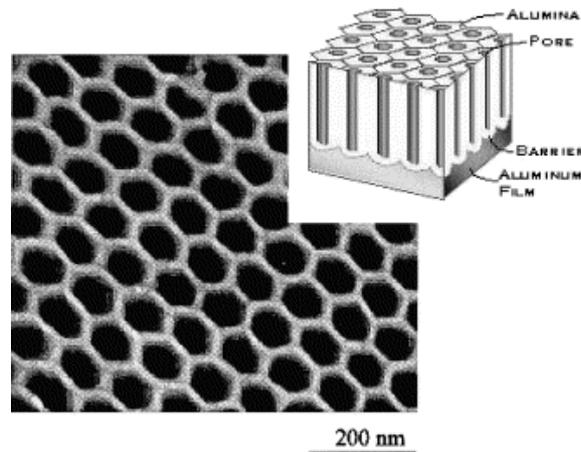


Fig.2 Imagen TEM de una membrana de alúmina porosa [9]

Las membranas de alúmina porosa (fig. 2) suelen ser preparadas por anodización de películas de aluminio en medio ácido. Mediante este tratamiento es posible obtener distribuciones bidimensionales con empaquetamiento hexagonal de poros cilíndricos de tamaño uniforme. También se han usado membranas mesoporosas de sílice para la síntesis de polímeros y nanohilos inorgánicos. Cuando la plantilla sólo sirve de apoyo físico para la formación de las estructuras, es necesario eliminarla selectivamente después del proceso de síntesis mediante procesos químicos para poder extraer las nanoestructuras.

Con este método se han obtenido una gran variedad de materiales como metales, semiconductores, cerámicas o polímeros orgánicos. El único requerimiento es que el material pueda ser introducido en los poros con un método en fase gaseosa (p.e. *sputtering*) o inyección de una fase líquida o bien deposición química o electroquímica. Los metales con bajo punto de fusión pueden ser inyectados directamente en los poros de la alúmina porosa y solidificados a continuación formando nanohilos cristalinos.

Este procedimiento de síntesis además de ser sencillo, permite obtener altos rendimientos y una destacada reproducibilidad. Como principal inconveniente, podemos citar que las nanoestructuras obtenidas por este procedimiento suelen ser policristalinas, y además sólo se consigue una limitada cantidad de nanoestructuras en cada experimento.

### 1.2.1.2 Métodos de crecimiento a partir de un gas

La síntesis en fase vapor es probablemente uno de los métodos más empleados para conseguir el crecimiento de nanoestructuras 1D tales como nanohilos o nanovarillas. En este tipo de crecimiento se parte de una simple etapa de evaporación en una atmósfera adecuada para dar lugar a las nanoestructuras de diversos materiales. El control de la sobresaturación determina la forma prevalente de crecimiento anisotrópico. Así, se requiere una baja sobresaturación para el crecimiento de los nanohilos, una sobresaturación media para el crecimiento en forma masiva (“*bulk*”) y valores elevados para obtener el material en forma de polvo. Las dimensiones de los nanohilos se pueden variar mediante el control de algunos parámetros como: la sobresaturación, el tamaño de nucleación o el tiempo de crecimiento.

#### a) Métodos directos Vapor-Sólido

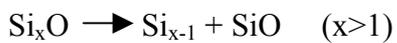
En un proceso típico, las especies gaseosas son generadas por evaporación, reducción u otro tipo de reacción química. Las especies son a continuación transportadas y condensadas sobre la superficie de un substrato sólido situado en una zona donde la temperatura es más baja que la utilizada anteriormente para generarlas. Zhang *et al.* [10] han sintetizado con éxito nanohilos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y ZnO por calentamiento de estos materiales en forma de polvo a elevadas temperaturas. Pan *et al.*[11]observaron que por evaporación de polvos de óxido metálico a elevadas temperaturas se formaban junto a los nanohilos, nanocintas con sección rectangular. Las cintas obtenidas eran estructuralmente uniformes y de alta pureza.

#### b) Métodos indirectos Vapor-Sólido

Aunque la mayor parte de los métodos en fase vapor parecen sencillos, en realidad su mecanismo puede incluir la formación de compuestos intermedios o precursores debido a las altas temperaturas requeridas. Por ejemplo, el grupo de Lieber publicó la síntesis de nanohilos de MgO por reducción carbotérmica, en donde el vapor de Mg era generado *in situ* por la reducción de MgO con carbono, éste era transportado hasta la zona de crecimiento y finalmente oxidado para formar

de nuevo MgO [12]. Con este método también se han sintetizado nanohilos de otros óxidos binarios como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub> [13]. En este proceso la formación del óxido metálico mediante un proceso en dos etapas ayuda a mantener el nivel de sobresaturación del sistema a niveles relativos bajos.

Recientes trabajos del grupo de Lee [14] mostraron que se pueden obtener nanohilos de Si con un alto rendimiento por ablación láser cuando se utiliza como material de partida mezclas de polvos de Si y SiO<sub>2</sub>. Según estos autores, la fase gaseosa Si<sub>x</sub>O (x >1) generada por ablación láser, es el principal intermedio de reacción en el proceso asistido por óxido, y proponen como mecanismo de formación del silicio las siguientes etapas:



Las medidas realizadas por microscopía de transmisión (TEM) sugieren que estas reacciones de descomposición conducen a la precipitación de partículas de Si encapsuladas en capas de óxido de silicio. Algunas de estas partículas podrían estar apiladas sobre la superficie de la matriz de óxido de silicio y servir así como semillas de nucleación para el crecimiento posterior de los nanohilos. Aunque el mecanismo de crecimiento aún no se conoce totalmente, los autores sugieren varios factores determinantes de la cinética de crecimiento de los nanohilos. Por ejemplo, la capa de Si<sub>x</sub>O (x>1) en la punta de cada nanohilo parece tener un efecto catalítico. Esta capa se encuentra en estado semifundido en el inicio del crecimiento, lo que favorece la absorción, difusión y deposición atómica, además de ayudar a retardar el crecimiento lateral de cada nanohilo. Por otra parte, la nucleación, precipitación y crecimiento de los nanohilos siempre ocurre en la zona más fría del sistema, lo que sugiere que el gradiente de temperatura es la fuerza externa que dirige el crecimiento de los nanohilos.

La intervención de un intermedio de reacción puede incluso reducir la temperatura necesaria para el crecimiento de los nanohilos. Por ejemplo, el grupo de Xia [15] consiguió obtener nanohilos de MgO entre 800 y 900°C mediante la producción de MgO por oxidación de MgB<sub>2</sub>, mientras que la síntesis por

evaporación directa de nanohilos de MgO a partir de la evaporación de polvos de MgO requiere temperaturas de hasta 1200°C.

### c) Vapor-Líquido- Sólido

En algunos materiales con simetría cristalina, es necesaria la ruptura de la simetría para inducir el crecimiento anisotrópico. Con este propósito, se han desarrollado numerosas estrategias para disminuir la simetría de la semilla que induce el inicio de la nucleación, como es el caso del proceso vapor-líquido-sólido (VLS) en el que la simetría se rompe por la presencia de una interfase líquido-sólido.

Entre todos los métodos de síntesis a partir de fase gaseosa, el mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS) es el que mejor explica la producción de nanohilos con estructura monocristalina en grandes cantidades. Este mecanismo fue propuesto por primera vez por Wagner en 1964 [16] en el estudio del crecimiento de hilos de Si en presencia de partículas de Au. Según este mecanismo, el crecimiento anisotrópico del cristal es promovido por la presencia de una aleación líquida sobre una superficie sólida. La fase gaseosa está compuesta por las especies que van a formar la estructura del nanohilo. Así Wagner empleó vapor de silicio que en contacto con la isla formaba una aleación semilíquida, cuya saturación conducía al crecimiento de las nanoestructuras. Más tarde se verificó experimentalmente la validez del mecanismo mediante medidas realizadas *in situ* en el crecimiento de nanohilos de Ge sobre islas de Au [17]. La condensación y disolución de vapor de Ge conduce a la formación de una aleación líquida. Posteriormente, la concentración de Ge aumenta en la aleación Au-Ge, y se produce progresivamente la nucleación y crecimiento de las nanoestructuras. Estas observaciones indican que el crecimiento de las nanoestructuras se realiza en 3 etapas consecutivas: aleación de la partícula metálica, nucleación y crecimiento.

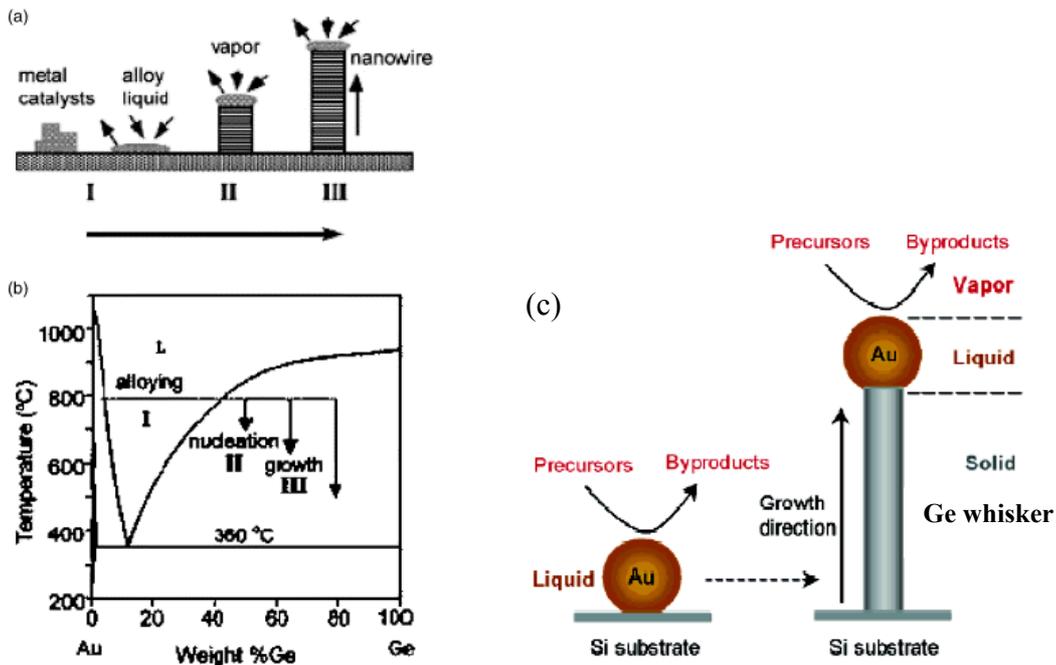


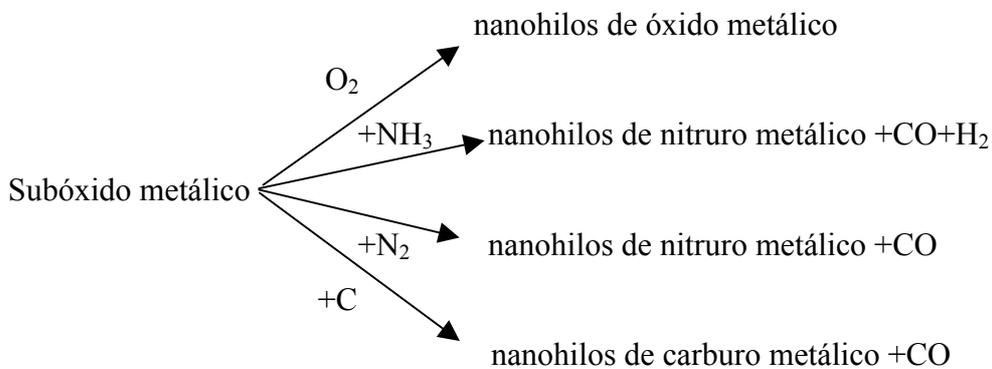
Fig. 3. (a y c) Mecanismo de crecimiento Vapor-Líquido-Sólido (V-L-S) a partir del diagrama de fases Au-Ge(b). Este mecanismo tiene lugar en tres etapas: (I) Formación de la aleación líquida, (II) nucleación y (III) crecimiento del nanohilo[17].

Mediante este mecanismo es posible explicar el proceso de crecimiento de nanohilos de dimensiones determinadas controlando el tamaño de las partículas de catalizador. Partículas de catalizador más pequeñas dan lugar a nanohilos más finos, como mostraron Lieber y colaboradores [18-20] que obtuvieron nanohilos de Si y GaP de tamaños específicos, controlando el diámetro de los coloides de oro que sirven como semillas de nucleación. Uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta es la elección del catalizador para conseguir el crecimiento de las nanoestructuras 1D ya que es imprescindible la presencia de partículas de catalizador adecuadamente preparadas. Generalmente se recurre al diagrama de fases del posible catalizador con el material de la nanoestructura que se pretende crecer. Los catalizadores más adecuados son aquellos que forman una aleación eutéctica a la temperatura de síntesis. Habitualmente el metal es depositado por sputtering o bien a partir de una solución uniformemente esparcida sobre el substrato sólido. Por otra parte, para producir las especies reactivas gaseosas se utilizan métodos físicos como ablación láser o evaporación térmica o bien métodos químicos como CVD. Finalmente, teniendo en cuenta el diagrama de fases, se puede establecer la temperatura de crecimiento entre el punto eutéctico y el punto de fusión de la aleación.

La formación de nanoestructuras 1D de una gran variedad de materiales inorgánicos: materiales elementales (Si, Ge y B) o compuestos semiconductores (GaN, GaAs, GaP, InP, InAs, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe) y óxidos ( ZnO, MgO y SiO<sub>2</sub>) ha sido explicada por el mecanismo VLS. Los nanohilos producidos según este mecanismo suelen tener un diámetro uniforme y se caracterizan por la presencia de la partícula catalizadora en uno de sus extremos. La principal limitación del método es su no aplicabilidad en la síntesis de nanohilos de metales y además en el caso de los nanohilos semiconductores, el empleo de catalizadores metálicos puede producir cierto grado de contaminación y por tanto la variación de sus propiedades.

**d) Reacciones carbotérmicas**

Durante el calentamiento de una mezcla carbón-óxido se producen especies gaseosas de subóxidos, que pueden reaccionar con carbono, oxígeno, nitrógeno o amoníaco para formar los nanohilos. La reacción de formación de los nanohilos se produce en los siguientes pasos:



Mediante este mecanismo se ha explicado, por ejemplo, la formación de nanohilos de GaN, a partir de una mezcla de carbono y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en N<sub>2</sub> o NH<sub>3</sub>

**1.2.1.3 Métodos de crecimiento a partir de un sólido**

**a) Crecimiento Sólido-Líquido-Sólido (SLS)**

Este método, muy similar al VLS, fue desarrollado por Buhro y colaboradores [21] en la síntesis de nanohilos cristalinos semiconductores del grupo III y V a

temperaturas relativamente bajas. En este mecanismo (fig.4), un metal con bajo punto de fusión actúa de catalizador mientras que el material de los nanohilos se produce por descomposición de precursores organometálicos. El producto

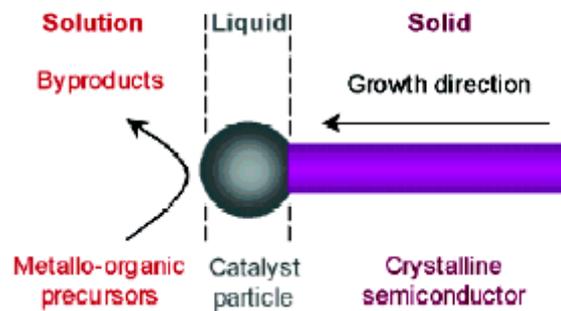


Fig. 4. Mecanismo de crecimiento Sólido-Líquido-Sólido (S-L-S) [21]

resultante consiste en filamentos de diámetros entre 10 y 150 nm y varias micras de longitud. Mediante este método, Lu *et al* [22] obtuvieron nanohilos de Si. También se han obtenido por este mismo método nanohilos de InP, InAs y GaAs.

#### b) Síntesis solvotermal

La síntesis solvotermal consiste en someter a cierta presión y temperatura (por encima de su punto crítico) un disolvente para así aumentar la solubilidad de los sólidos reactivos, y por tanto acelerar las reacciones entre ellos. En este método, el disolvente ha de ser mezclado previamente con precursores metálicos, agentes para regular el crecimiento del cristal, o bien con agentes patrones tales como aminas. Esta mezcla se coloca en una autoclave y es sometida a temperatura y presión relativamente altas para conseguir el crecimiento del cristal. La principal ventaja de este método es que prácticamente siempre existe algún disolvente adecuado para un material que es posible calentar debidamente presurizado hasta valores cercanos a su punto crítico. Heath *et al.* [23] ha mostrado que los nanohilos de Ge pueden ser sintetizados por reducción de  $\text{GeCl}_4$  o fenil- $\text{GeCl}_3$  con sodio en una disolución de un alcano calentado hasta  $275^\circ\text{C}$  y tratado a 100 atm de presión. Aunque este método es de gran versatilidad en la producción de nanoestructuras 1D, sin embargo generalmente el rendimiento es bajo, y los productos son de pureza

relativamente baja y con escasa uniformidad de tamaño y morfología. Además los disolventes habituales suelen ser contaminantes del medio ambiente. El proceso solvotermal es realmente complejo y su estudio sistemático se ve en gran medida dificultado por la necesidad de utilizar autoclaves.

#### 1.2.1.4 Otros métodos

Además de las técnicas ya citadas, existen otros métodos que pueden ser rutas alternativas para la fabricación de nanoestructuras unidimensionales. Muchas de ellas aún no se han desarrollado y necesitan ser adaptadas para la obtención de nanoestructuras. Así podemos mencionar como ejemplos de estas técnicas el ensamblaje de partículas para generar estructuras de mayores dimensiones o la reducción de tamaño de materiales de dimensiones micrométricas. En el primer caso, se ha experimentado con coloides monodispersos como bloques estructurales para la formación de estructuras con forma de hilo mediante técnicas externas de manipulación. De esta forma Schmid y colaboradores [24] consiguieron nanoestructuras unidimensionales por llenado de los poros de una membrana de alúmina con nanopartículas de Au.

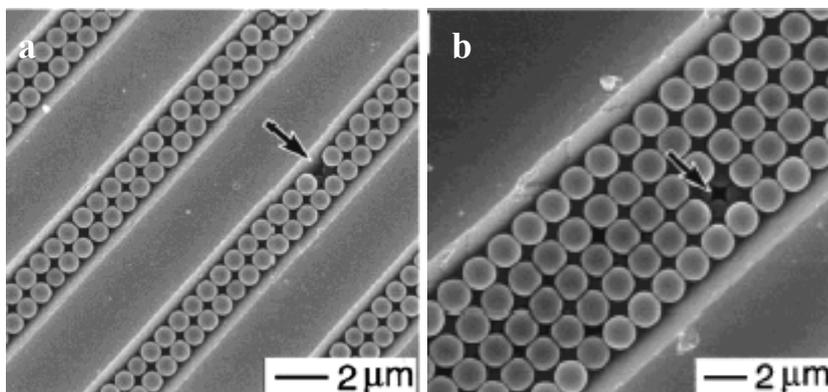


Fig. 5 Imágenes SEM de ordenaciones 2D de agregados coloidales confinados sobre plantillas de Substratos atacados de Si(100)[25]

Para inducir la ordenación de las nanopartículas en filas (fig.5), también se están utilizando, técnicas de manipulación externa como fuerzas mecánicas o de campo eléctrico. Estos procesos suelen ser muy lentos, lo que supone un gran inconveniente para su aplicación. En las técnicas de autoensamblaje resulta difícil el control de las dimensiones y morfología de las nanoestructuras obtenidas. Por

esta razón se prefiere el empleo de plantillas que limiten el crecimiento de los bloques estructurales.

En cuanto a los procedimientos para reducir el tamaño de estructuras de mayores dimensiones podemos citar la deformación mecánica uniaxial en los materiales que poseen propiedades elásticas. Así, aplicando fuerzas mecánicas en dos direcciones se puede lograr reducir el tamaño del material a expensas de la elongación de la tercera dimensión. La dimensión lateral de estas estructuras puede ser progresivamente reducida mediante el control del factor de deformación. La principal dificultad de este procedimiento es lograr la uniformidad de la deformación en dimensiones por debajo de 100 nm.

Cada uno de los métodos de síntesis estudiados posee sus propias ventajas e inconvenientes, así por ejemplo los métodos basados en el confinamiento estructural son capaces de producir nanohilos delgados con una sección transversal uniforme de varias micras pero sólo son utilizables para un conjunto limitado de materiales sólidos con estructura altamente anisotrópica. Los métodos que emplean plantillas permiten un buen control de la uniformidad y dimensiones de las nanoestructuras, sin embargo el número de nanohilos que se pueden obtener en cada experimento es muy limitado y su naturaleza es generalmente policristalina, lo que puede impedir su utilización en la fabricación de dispositivos. Además los métodos de eliminación de la plantilla puede causar daños en las nanoestructuras recién crecidas.

Los métodos a partir de fase vapor permiten la obtención de nanohilos y nanocintas de varios materiales aunque sólo en cantidades moderadas. Con estos métodos el control de las dimensiones y uniformidad de las nanoestructuras no resulta sencillo, mientras que en términos de fiabilidad el mecanismo V-L-S es el más versátil para conseguir nanoestructuras unidimensionales de tamaño y composición controlada. Esta propiedad permite obtener nanohilos de cualquier elemento o compuesto con un diagrama de fases eutéctico con algún metal (ZnO, GaAs, etc.). No obstante su principal inconveniente es que no se pueden obtener nanohilos metálicos y además la presencia necesaria del catalizador puede contaminar las estructuras.

Aunque se han presentado las estrategias de síntesis más utilizadas de manera independiente, experimentalmente a veces es necesario combinar algunos de estos

métodos para conseguir satisfactoriamente la formación de las nanoestructuras deseadas. Así, por ejemplo el grupo de *F. M. Kolb, H. Hofmeister, R. Scholz, M. Zacharias* de Hong Kong han combinado el método VLS con el método de crecimiento asistido por óxidos para lograr el crecimiento de nanocables SiO<sub>2</sub>/Si[26]. De este modo evitan la utilización de los gases de gran peligrosidad que se utilizan habitualmente en el mecanismo VLS, al mismo tiempo que consiguen controlar la longitud, posición y diámetro de los nanohilos lo que resultaría imposible con sólo el método asistido por óxido.

### **1.3 PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LAS NANOESTRUCTURAS 1D**

Los materiales con nanoestructuras 1D presentan propiedades ópticas, eléctricas, químicas y térmicas muy diferentes a las de sus homólogos en forma masiva (*bulk*), debido a su gran área superficial y al efecto de confinamiento cuántico. Las nanoestructuras 1D de dimensiones, composición y cristalinidad controlada representan una nueva clase de materiales cuyas propiedades varían en función de sus dimensiones y su estudio es de gran interés dadas las múltiples aplicaciones tecnológicas posibles. A continuación se describen algunas de estas propiedades, con especial atención en las nanoestructuras de Si y C, en las que se ha centrado este trabajo.

#### ***Propiedades térmicas***

Es bien sabido que el punto de fusión de un material sólido puede reducirse en gran medida cuando se procesa en forma de nanoestructura [27]. Este efecto tiene algunas implicaciones importantes que a continuación resumimos:

- i. La temperatura necesaria para la síntesis de nanohilos libres de defectos es siempre muy inferior a la requerida para obtener el mismo material en forma masiva.
- ii. La disminución del punto de fusión permite cortar, conectar y soldar nanohilos a temperaturas no excesivamente altas, lo que supone una gran ventaja para la integración de las nanoestructuras 1D en dispositivos funcionales.

- iii. Cuando el diámetro de los nanohilos se reduce, su estabilidad puede llegar a ser extremadamente sensible a ciertos cambios como por ejemplo la variación de la temperatura o de la tensión residual.

### ***Propiedades mecánicas***

Las estructuras unidimensionales resultan ser más resistentes que sus homólogos de mayores dimensiones. Esta propiedad se atribuye a la reducción del número de defectos por unidad de longitud, como resultado de la disminución de las dimensiones laterales. Por esta razón, los “*whiskers*“ fueron objeto de estudio en los años 70 para la fabricación de composites de alta dureza. Hace algunos años el grupo de Lieber fue pionero en la determinación de las propiedades mecánicas, por AFM, de nanovarillas aisladas de SiC [28]. En este tipo de nanoestructuras, estimaron un módulo de Young de 610-660 Gpa, próximo al teórico ~600 Gpa calculado para SiC con orientación [111] y al medido en “*whiskers*” de tamaño micrométrico. Este alto módulo de Young implica que los nanovarillas de SiC son prometedores candidatos como elementos reforzantes en composites de matrices cerámicas, metálicas o poliméricas.

### ***Propiedades de transporte***

El estudio de las propiedades electrónicas de transporte en materiales con dimensiones nanométricas es uno de los temas principales en los que se centra el trabajo de numerosos grupos de trabajo. Estos estudios señalan que algunos nanohilos metálicos pueden llegar a ser semiconductores si se reduce su diámetro por debajo de un cierto valor. Dresselhaus y colaboradores mostraron que los nanohilos de bismuto sufren una transición cuando su diámetro disminuye por debajo de ~52 nm pasando de tener un comportamiento metálico a semiconductor [29].

Aunque existe un gran número de estudios sobre el transporte electrónico en nanoestructuras 1D, sin embargo la investigación sobre transporte de fonones se ha iniciado muy recientemente. Estudios teóricos sugieren que cuando el diámetro de un nanohilo de silicio es menor de 20 nm, la relación de dispersión de fonones se ve modificada de tal modo que la velocidad del grupo de fonones es menor que el valor correspondiente en el bulk [30-31]. La disminución de la conductividad térmica en materiales nanoestructurados resulta también muy interesante para aplicaciones de

enfriamiento termoeléctrico o de generación de potencia aunque no es deseable en otros campos como Electrónica o Fotónica. La posibilidad de obtener nanohilos de diferentes materiales es casi ilimitada, lo cual da una gran flexibilidad a la hora de elegir el material adecuado dependiendo de la función del dispositivo.

### **Propiedades ópticas**

De forma similar a lo que ocurre en los puntos cuánticos, en el caso de los nanohilos el autoconfinamiento también juega un papel importante en la determinación de los niveles de energía cuando su diámetro se reduce por debajo de un valor crítico (radio de Bohr). Korgel *et al.* encontraron que el borde de absorción de los nanohilos de Si está desplazado significativamente hacia el azul si se compara con la banda gap indirecta del bulk de silicio [32-34]. También observaron, en el espectro de absorción, picos agudos característicos y una fotoluminiscencia de “borde de banda”(PL) relativamente fuerte. Estas características ópticas son probablemente originadas por efectos de confinamiento cuántico, aunque también puede existir una cierta contribución de los estados superficiales. Además, se ha comprobado que la variación en la orientación de los nanohilos de Si genera cambios en la señal óptica obtenida.

### **Propiedades sensoras:**

Otra de las aplicaciones de las nanoestructuras 1D está relacionada con la posibilidad de detectar la presencia de moléculas de relevancia en el campo de la medicina, el medio ambiente o el control de seguridad. Su elevada relación superficie-

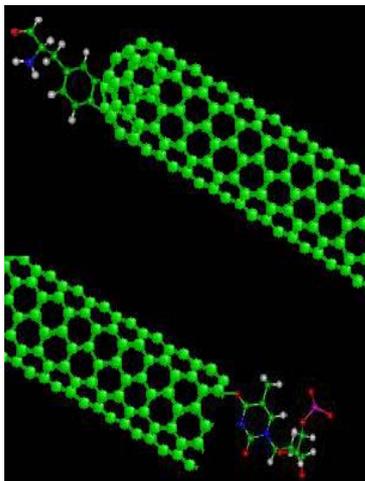


Fig. 6 Funcionalización de nanotubos

volumen hace que sus propiedades eléctricas sean extremadamente sensibles a las especies adsorbidas sobre la superficie.

Penner *et al.* fabricaron sensores de hidrógeno con nanohilos de paladio soportados sobre la superficie de una película delgada polimérica [35-36]. Cada nanohilo contenía múltiples uniones rotas a lo largo de su eje longitudinal que se reducen en número cuando existe hidrógeno adsorbido en la red cristalina. También mostraron que la resistencia de estos nanohilos exhibe una

fuerte dependencia con la concentración de hidrógeno.

Los nanohilos semiconductores han sido también estudiados para su aplicación como sensores químicos y bioquímicos. Lieber *et al.* consiguieron obtener sensores altamente sensibles al pH así como a especies biológicas mediante la modificación de la superficie de las nanoestructuras para conseguir cambios en la carga superficial por procesos de protonación y desprotonación [37]. Estos sensores de pequeñas dimensiones y alta sensibilidad pueden considerarse buenos candidatos para la exploración y su aplicación en diagnóstico en vivo.

### ***Propiedades como emisores de campo***

Finalmente, los nanotubos y nanohilos con punta fina son prometedores candidatos para su aplicación como emisores de campo de electrones(fig.7). Lee *et al.* estudiaron las características de emisión de campo de los nanovarillas de Si y SiC mediante medidas de intensidad de corriente-voltaje (I-V) [38-39]. Ambos tipos de nanovarillas mostraron un comportamiento satisfactorio, para una densidad de corriente aplicada de  $0,01 \text{ mA cm}^{-2}$  se obtuvieron valores de campo emitido, de  $15$  y  $20 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$  para los nanovarillas de Si y SiC respectivamente, que son valores comparables con los medidos en nanotubos de carbono y diamante. Las nanovarillas de SiC destacan además por su alta emisión de campo así como también una estabilidad elevada.

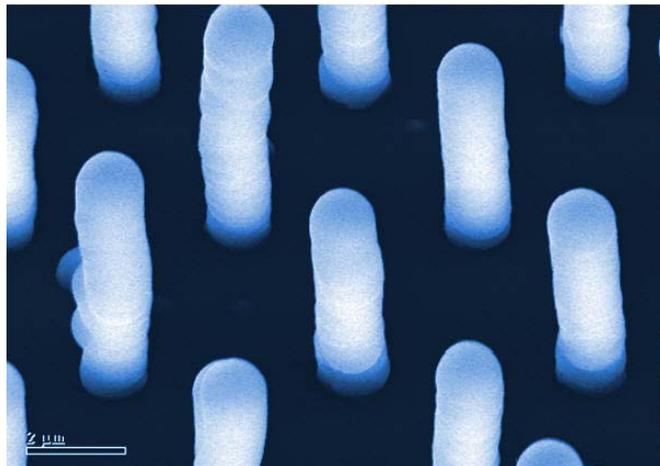


Fig. 7 Propiedades de emisión de campo de las nanovarillas

## 1.4. DIFERENTES TIPOS DE NANOESTRUCTURAS

Entre las múltiples nanoestructuras mencionadas, a continuación nos centraremos en las estudiadas concretamente en este trabajo, esto es: nanoestructuras con base Si o C: nanohilos de  $\text{SiO}_2$ , nanocables  $\text{SiC}/\text{SiO}_2$  y  $\text{SiC}/\text{a:C}$  y nanofibras ó nanotubos de carbono

### 1.4.1 Nanohilos de óxido de silicio

Las nanoestructuras con base silicio, y más concretamente los nanohilos de  $\text{SiO}_2$  están atrayendo un considerable interés por sus potenciales aplicaciones en dispositivos ópticos a escala nanométrica. Las propiedades ópticas del óxido de silicio en forma de película delgada o como material masivo han sido ampliamente estudiadas debido a sus dos bandas características de fotoluminiscencia en el intervalo de energía 1,9-4,3 eV. Recientemente el grupo de Yu [40] ha publicado la síntesis de nanohilos de óxido de silicio que emiten una intensa luz azul (fig.8b), por lo que presentan un gran interés para su aplicación como componentes en microscopios de campo cercano o bien para su utilización como interconexiones en dispositivos ópticos[41-42].

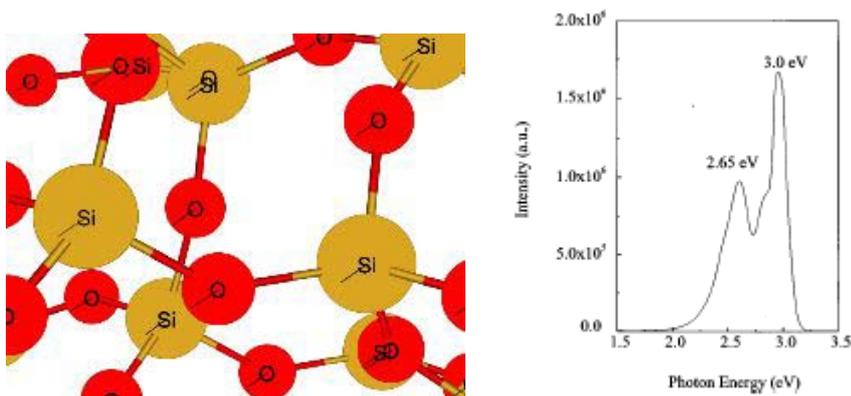


Fig. 8 a)Estructura del  $\text{SiO}_2$ . b)Espectro de emisión en el azul característico de los nanohilos de  $\text{SiO}_2$ [40].

Las propiedades físicas y químicas del óxido de silicio pueden variar notablemente en función de su estructura química. El óxido de silicio amorfo ( $\text{a-SiO}_2$ ) aunque no presenta la formación de dominios ordenados observables (difracción de rayos X y electrones), se sabe que su estructura manifiesta un cierto grado de orden a

corto alcance[43], es decir puede considerarse constituido por dominios de unas pocas unidades moleculares no correlacionadas entre si, pero que internamente muestran un cierto grado de orden estructural. Por esta razón, resulta más riguroso definir el óxido de silicio amorfo como un material vítreo. De hecho, las diferencias estructurales entre el cuarzo (una de las fases cristalinas del  $\text{SiO}_2$ ) y el óxido de silicio amorfo estriban en el orden a medio y largo alcance, ya que el esqueleto de ambos materiales está formado por la misma estructura básica. Esta estructura puede describirse como un tetraedro casi perfecto constituido por un átomo de silicio rodeado por cuatro átomos de oxígeno, uno en cada esquina. En la red del óxido de silicio, estas estructuras básicas se conectan a través de átomos de oxígeno, de tal forma que cada átomo de oxígeno queda compartido por dos tetraedros adyacentes.

Tanto en la fase cristalina como en la fase amorfa, las estructuras  $\text{SiO}_4$  se caracterizan por una elevada rigidez, con un ángulo O-Si-O cercano al de un tetraedro perfecto ( $109,5^\circ$ ). La diferencia principal entre ambas fases radica en el ángulo Si-O-Si. En el cuarzo este ángulo presenta una distribución estrecha centrada alrededor de  $144^\circ$ , mientras que en el óxido de silicio amorfo puede variar entre  $120$  y  $180^\circ$ . Estas diferencias se deben a la elevada flexibilidad de los enlaces Si-O-Si así como a la pequeña diferencia en la energía de enlace. Las distancias interatómicas típicas a primeros vecinos en el óxido de silicio para los pares atómicos Si-O, O-O y Si-Si son, respectivamente, 1,62, 2,60, 3,10 Å, con desviaciones locales inferiores al 10%.

El modelo estructural de tetraedros  $\text{SiO}_4$  interconectados entre sí a través de los átomos de oxígeno se conoce como modelo de red continua aleatoria. En la actualidad este es el modelo más aceptado para explicar la estructura del óxido de silicio amorfo, ya que describe satisfactoriamente un gran número de características de los espectros vibracionales y de los patrones de difracción de este material.

#### ***1.4.2. Nanocables SiC/SiO<sub>2</sub>***

En 1824 Berzelius predijo la existencia de un compuesto de silicio y carbono, pero fue 70 años más tarde cuando se llevo a cabo la primera síntesis con éxito de este material. El carburo de silicio (SiC) posee excelentes propiedades mecánicas (dureza similar a la del diamante, usado habitualmente como material abrasivo), amplio gap (3.28 eV del 4H-SiC y 3.03 eV del 6H-SiC), por lo que los nanocristales de SiC se

presentan como buenos candidatos como emisores luz azul y ultravioleta a escala nanométrica. Además su alta estabilidad térmica y química le convierte en un material luminiscente muy adecuado para ambientes en condiciones extremas. Por otra parte, en la industria microelectrónica es considerado como un prometedor sustituto del Si, especialmente en dispositivos sometidos a potencias y temperaturas elevadas. Estas propiedades junto con su excelente biocompatibilidad, baja densidad y alta rigidez les hace ser de gran interés en campos como la Biología o Medicina [44].

La unidad estructural del SiC es relativamente sencilla (fig. 9a), ya que se trata de una estructura de tipo diamante donde cada silicio se encuentra rodeado de 4 carbonos. Sin embargo debido a que los tetraedros SiC<sub>4</sub> y CSi<sub>4</sub> se ordenan en capas se pueden llegar a formar diferentes estructuras cristalinas, que son llamadas politipos, los más comunes se muestran en la figura b pero se conocen al menos 75 diferentes del SiC.

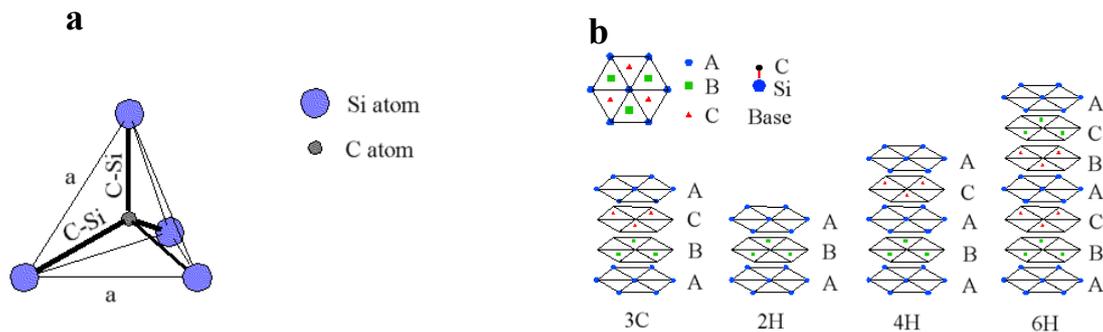


Fig.9 a) Enlace tetragonal de un átomo de carbono con los cuatro átomos de Si vecinos; b) Secuencia de apilamiento de las capas que forman los politipos más comunes del SiC.

Recientemente, las nanoestructuras unidimensionales del SiC, tales como nanohilos o nanotubos están desempeñando un papel crucial como bloques estructurales en electrónica molecular. Además, tanto los nanohilos de SiC, como los nanocables SiC/SiO<sub>x</sub> son particularmente interesantes por sus propiedades ópticas, mecánicas y de emisión de campo [45].

### 1.4.3. Estructuras de carbono

Desde hace casi un siglo es sabido que el carbono en forma de filamentos se puede obtener por descomposición catalítica de un hidrocarburo sobre una superficie metálica caliente. Ya en 1889 se publicó una patente donde se explicaba que los

filamentos de carbono crecían a partir de gases con carbono en su composición cuando se utiliza un crisol de hierro como porta-substratos [46-47]. Probablemente este material consistía básicamente en nanofibras agrupadas formando filamentos de mayor tamaño, sin embargo no se pudo determinar con exactitud debido a la falta de técnicas de análisis de alta resolución. En 1952 Radushkevich y Lukyanovich obtuvieron micrografías de transmisión electrónica de nanofibras y “partículas de hollín” [48]. Otros trabajos realizados en los años 50 ya señalaban que los filamentos de carbono se podían producir por la interacción de una amplia variedad de hidrocarburos y otros gases con metales, de los cuales los más efectivos eran Fe, Co y Ni. Entre los años 50 y 70 se desarrollaron nuevos estudios sobre el crecimiento de las nanofibras de carbono favorecidos por la formación no deseada de depósitos de carbono en las tuberías de las instalaciones de fabricación de olefinas, así como en la industria nuclear en donde el empleo de gases con hidrocarburos o CO para enfriar o transmitir el calor daba lugar a estos depósitos.

En 1985 el grupo de Kroto observó una nueva forma de carbono, el buckminsterfulereno  $C_{60}$  (fig.10) Este nuevo alótropo de carbono recibió su nombre en honor del arquitecto alemán Buckminster Fuller, que diseñaba cúpulas con este tipo de estructura. Los fullerenos son moléculas de carbono individuales, que poseen una estructura cerrada formada por varias decenas de átomos de carbono con hibridación intermedia entre  $sp^2$  y  $sp^3$ . Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan unirse formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas. Debido a este descubrimiento, Kroto recibió el premio Nóbel de Química en 1997. Finalmente en 1991 Iijima detectó la formación de nanotubos de carbono así como otros fullerenos con diferente número de átomos de carbono ( $C_{76}, \dots, C_{100}$ , etc.) durante la síntesis de  $C_{60}$  por descarga de arco[1].

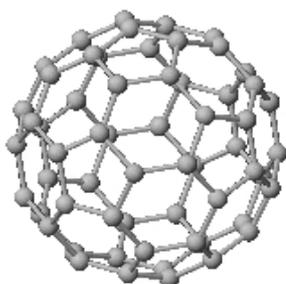


Fig.10 Estructura del fullereno  $C_{60}$

### 1.4.3.1 Formas alotrópicas del carbono

La alotropía es una característica relativamente frecuente en la naturaleza ya que la mayoría de los elementos presentan capacidad para combinarse entre ellos dando lugar a diferentes polimorfos. En el caso del carbono sus polimorfos más importantes son extremadamente diferentes en su estructura y por ende en sus propiedades. Así, las cuatro formas alotrópicas principales del carbono son: el diamante, el grafito, los fulerenos y los nanotubos.

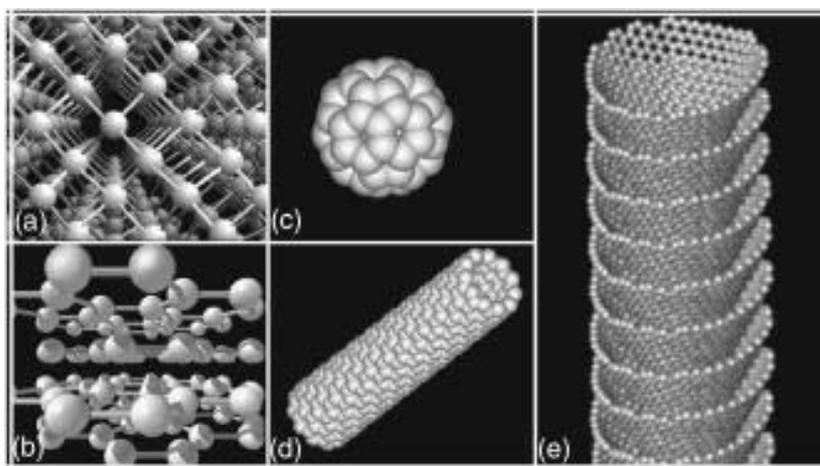


Fig.11 Estructura de las formas alotrópicas del carbono: a) Diamante; b) Grafito; c) Fulereo; d) Nanotubo; d) Nanofibra.

Para intentar explicar las diferentes estructuras del carbón conviene referirse a la escala atómica. Así, como es bien conocido los átomos de carbono poseen una estructura electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$ , lo que permite que los orbitales atómicos de los átomos de carbono puedan presentar hibridaciones del tipo:  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ .

En el grafito (fig.12) cada átomo de carbono está unido a otros tres equidistantes dando lugar a una estructura laminar en la que los átomos con hibridación  $sp^2$  forman un sistema de anillos hexagonales condensados. Los enlaces químicos entre los átomos de una lámina son covalentes ( $d(C-C)= 1,42 \text{ \AA}$ ), mientras que los enlaces entre las láminas son por fuerzas de Van der Waals ( $d(C-C)= 3,35 \text{ \AA}$ ), mucho más débiles. A causa de su estructura cristalina el grafito posee un alto grado de anisotropía, de modo que sus propiedades eléctricas, térmicas y

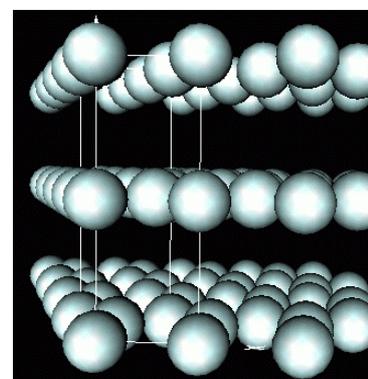


Fig. 12 Estructura del grafito

mecánicas varían notablemente dependiendo de la dirección en la cual se hace la medida. Así, en lo que respecta a sus propiedades mecánicas, las láminas pueden deslizarse fácilmente unas sobre otras, lo que confiere al grafito un carácter untoso al tacto que es la base de sus aplicaciones como lubricante; sin embargo presenta una gran resistencia en la dirección perpendicular a los planos basales. El grafito es uno de los materiales químicamente más inertes, resistiendo a la mayoría de los álcalis, ácidos y gases corrosivos.

En el diamante, los átomos de C presentan una hibridación  $sp^3$  uniéndose cada uno de ellos a otros 4 átomos de C mediante un enlace covalente para formar una estructura tridimensional. El resultado de esta geometría es una estructura de simetría cúbica con los vértices y los centros de las caras ocupados por carbonos y con los otros cuatro átomos en el interior del mismo situados en la mitad de los huecos tetraédricos. Precisamente es en este enlace tetraédrico donde se alcanza la optimización en la formación del enlace covalente por compartición de un electrón de cada átomo y de ahí

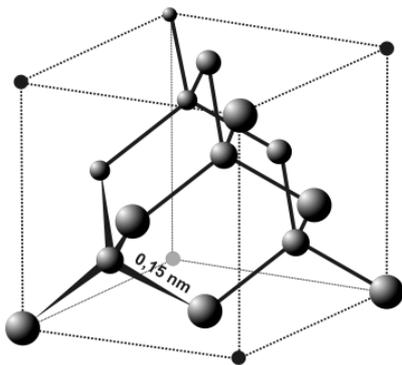


Fig.13 Estructura del diamante

su extraordinaria dureza. Como es bien sabido, el diamante es la sustancia más dura que se conoce debido precisamente a esa estructura tridimensional de enlaces covalentes. De hecho, el término diamante proviene de la palabra griega *adamas* que significa “*el invencible*”, por la dureza del mineral. [49].

En los años 90 la utilización de la técnica de deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD) permitió un mayor control sobre

el mecanismo de crecimiento de las nanoestructuras de carbono. En 1997 Chen et al. emplearon este método para la síntesis de nanofibras a partir de una mezcla  $CH_4/N_2$  y usando Ni(100) como sustrato [50]. Su trabajo fue continuado por Ren et al. [51] que sintetizaron nanotubos de carbono (CNTs) a partir de una mezcla de  $C_2H_2/NH_3$  en una matriz de silicio mesoporosa en la que se habían embebido previamente partículas de Fe.

### 1.4.3.2 Nanofibras de carbono.

Las **nanofibras de carbono (CNFs)**, son materiales intermedios entre las fibras micrométricas (producidas por hilado) y los nanotubos. Su estructura es cónica o cilíndrica con diámetros que pueden variar de unos pocos a centenas de nanómetros y longitud entre una micra y varios milímetros. Se pueden clasificar en función del apilamiento de las láminas de grafeno en su estructura interna, como se indica en la figura 14b.

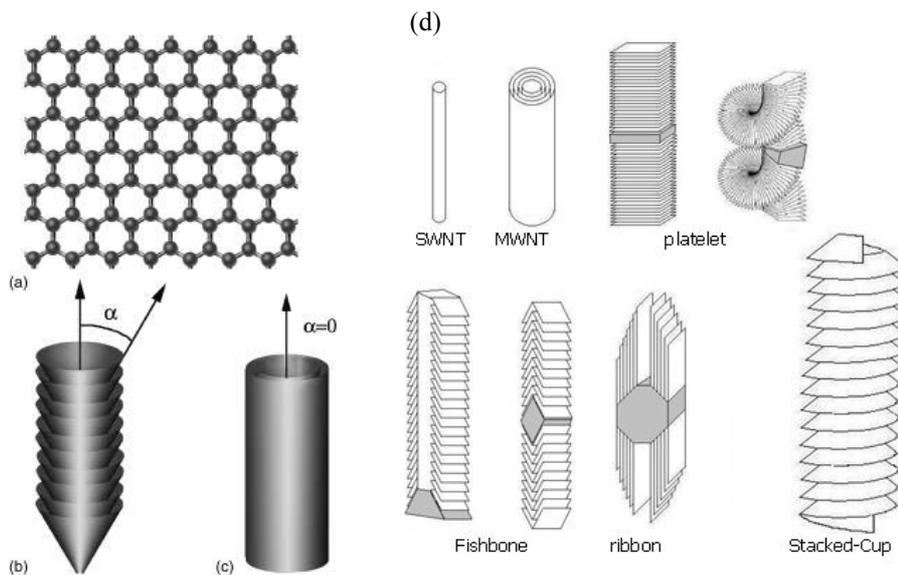
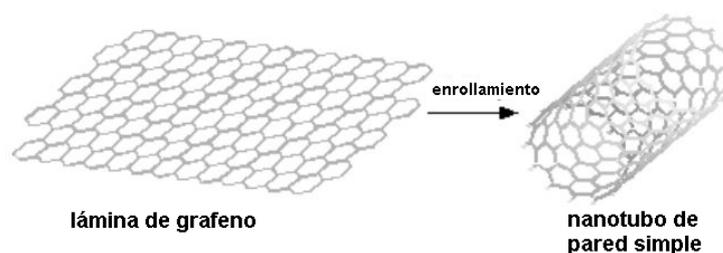


Fig. 14 a) Lámina de grafito, b)esquema de la estructura de una nanofibras herringbone y (c) un nanotubo de carbono (d)Clasificación de las nanofibras en función del apilamiento de sus láminas grafíticas.

El ángulo  $\alpha$  se define como el que forman el eje longitudinal de la fibra y la lámina grafítica más cercana. Cuando  $\alpha=0$ , se trata de un caso especial donde las láminas de grafeno se extienden formando cilindros concéntricos y dando lugar a la estructura de tubo de carbono. Estas estructuras de excelentes propiedades son conocidas como nanotubos de carbono o CNTs.



Las estructuras con  $\alpha \neq 0$ , que corresponden a todos los tipos de fibras esquematizadas en la figura, no presentan tan buenas propiedades como los CNTs, en este caso las láminas gráficas son mucho más cortas y apenas están conectadas unas con otras. Las figuras a y b muestran las imágenes de STEM y TEM de dos nanofibras de carbono con diferente estructura. En la fig. 15c se muestran algunas agrupaciones de nanotubos de carbono.

Al igual que en la estructura del grafito sus propiedades son anisotrópicas, así, tanto las propiedades mecánicas como las de transporte de carga difieren si son aplicadas en la dirección de los planos gráficas en los que los átomos se encuentran unidos de forma covalente, o si se realiza en dirección perpendicular a los planos en donde las uniones se producen por enlaces tipo Van del Waals. Por otra parte, las propiedades químicas de los nanotubos y nanofibras son bastante diferentes debido a

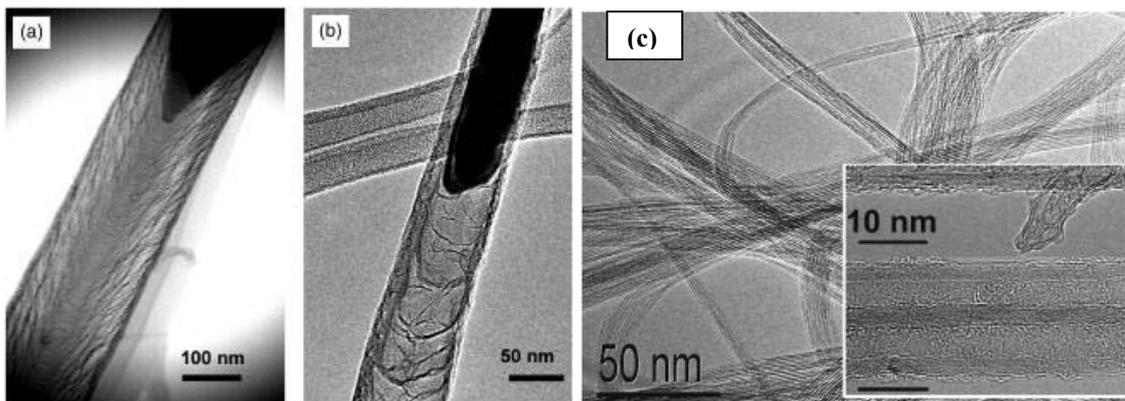


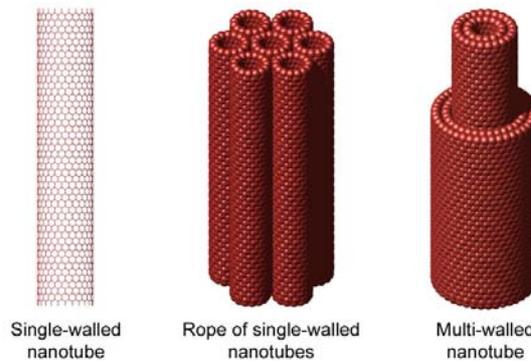
Fig.15 a) Imagen STEM de una nanofibra de carbono tipo *fishbone*. b) Imagen TEM de una fibra de carbono llamada de tipo *bamboo-like*. c) Imagen TEM de agrupaciones de nanotubos de carbono.

que las paredes libres de defectos de los nanotubos no contienen los bordes y enlaces insaturados de las láminas gráficas, lo que les confiere una mayor estabilidad que a las nanofibras.

Las nanofibras de carbono se utilizan en la fabricación de composites de polímeros para mejorar sus propiedades mecánicas, de conductividad térmica y eléctricas. Además también se utilizan como material anódico en las baterías de litio y como material de electrodo para supercondensadores [52].

### 1.4.3.3. Nanotubos de carbono

La cuarta forma alotrópica del carbono, los nanotubos (CNTs) se descubrieron cuando en 1991 Sumio Iijima encontró que las láminas de grafito, pueden aparecer arrolladas sobre si mismas de una en una o varias concéntricas, formando cilindros huecos mono o multi-pared (SWCNTs o MWCNTs) y, más aún, que dichos tubos con un tamaño de alrededor de varios micrómetros pueden estar abiertos o cerrados en sus extremos, y en este último caso resultando la estructura similar a la mitad de un fullereno. Es importante destacar que si bien las paredes del tubo están formadas por hexágonos, igual que en el grafito, los extremos están formados por hexágonos y pentágonos, lo que les confiere una mayor reactividad.



Los nanotubos de carbono son las fibras conocidas más resistentes. Un solo nanotubo perfecto es de 10 a 100 veces más resistente que el acero por unidad de peso y posee propiedades eléctricas muy interesantes. Además, su reducido tamaño y propiedades eléctricas le presentan como un perfecto sustituto del silicio en los dispositivos electrónicos. Debido a su estructura, sus propiedades son anisotrópicas y las superficies recubiertas de nanotubos de carbono orientadas en una dirección presentan excelentes características mecánicas, así como de emisión de campo y eléctricas. Estas propiedades mejoran con la disminución del diámetro del nanotubo. La técnica CVD permite crecer nanotubos de carbono con alta pureza sobre cualquier tipo de superficie capaz de soportar la temperatura de trabajo.

## 1.5 REFERENCIAS

1. S. Iijima, *Nature* **354**, 56
2. Alivisatos et al., *Adv.Mater.* **10**, Issue 16 (1998) 1297-1336
3. G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **4**, Issue 10 ( 1992) 612-649
4. Silicon Nanowires Upgrade, *National Institute of Standards and Technology* (2007).
5. Li, X. Zhu, H. Xiong, S.-M. Koo, D.E. Ioannou, J. Kopanski, J. S. Suehle and C. A. Richter. *Nanotech.***18** (2007) 235204.
6. G. F. Taylor, *Phys. Rev.* **23**, (1924)655.
7. R. M. Penner, M. J. Heben, T. L. Longin, and N. S. Lewis, *Science* **250**(1990) 1118-1121.
8. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv. Mater.* **15**, Issue 5 (2003) 353-389.
9. M. Zhen, M. Zheng, L.Zhang, X. Zhang, J. Zhang and G. Li, *Chem Phys.Lett.* **334**(2001) 298.
10. Y.Zhang, N. Wang, S.Gao, R. He, S. Miao, J.Liu, J.Zhu, X.Zhang, *Chem.Mater.* **14**(2002)3564.
11. Z. W. Pan, Z. R. Dai, and Z. L. Wang, *Science* **291**(2001) 1947.
12. P. Yang, C. M. Lieber, *Science* **273**(1996)1836.
13. S. Hayashi and H. Saito, *J.Cryst.Growth* **24/25**(1974)345
14. W. S. Shi, H. Y. Peng, Y. F. Zheng, N. Wang, N. G. Shang, Z. W. Pan, C. S. Lee, S. T. Lee, *Adv. Mater.* **12**(2000)1343
15. Y. Yin, G. Zhang, Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **12** (2002) 293
16. R.S. Wagner, W.C. Ellis, *Appl.Phys.Lett.* **4**(1964) 89
17. Y. Wu and P. Yang, *J.Am.Chem.Soc.* **123**(2001)3165
18. X. Duan and C. M. Lieber, *Adv. Mater.* **12**(2000)298-301
19. C. M. Lieber, *Solid State Commun.* **107**(1998)106.
20. A. M. Morales and C. M. Lieber, *Science* **279**(1998) 208-211
21. F. Wang, A. Dong, J. Sun, R.Tang, H.Yu, and W. E. Buhro, *Inorg Chem.* **45** (2006) 7511-21
22. X. Lu, T.Hanrath, K. P. Johnston, and B. A. Korgel, *Nano Lett.* **3**(2003)93
23. J. R. Heath and F. K. LeGoues, *Chem.Phys.Lett.* **208**(1993)263

24. G. Hornyak, M. Kröll, R. Pugin, T. Sawitowski, G. Schmid, J.-O. Bovin, G. Karsson, H. Hofmeister, S. Hopfe, *Chem. A Eur. J.* **3**(1997)1951
25. Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, and Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 36 (2001) 8718-8729
26. F. M. Kolb, H. Hofmeister, R. Scholz, M. Zacharias, U. Gösele, D. D. Ma and S.-T. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **151**(2004) G472-G475
27. P. Buffat, J.-P. Borel, *Phys. Rev.* **13**(1976) 2287
28. E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Science* **277** (1997)1971
29. Z. Zhang, X. Sun, M. S. Dresselhaus, J. Y. Ying, *Phys. Rev. B* **61**(2000) 4850
30. K. Schwab, E. A. Henriksen, J. M. Worlock and M. L. Roukes, *Nature* **404** (2000)974
31. A. Buldum, S. Ciraci and C. Y. Fong, *J. Phys. Condens. Mater.* **12**(2000)3349
32. Xianmao Lu, Tobias Hanrath, Keith P. Johnston, and Brian A. Korgel, *Nanolett.* **3**(2003) 93
33. Tobias Hanrath and Brian A. Korgel, *J. Am. Soc.* **124** (2001) 1424
34. Justin D. Holmes, Keith P. Johnston, R. Christopher Doty, and Brian A. Korgel, *Science* **287**(2000) 1471
35. E. C. Walter, F. Faview, R. M. Penner, *Anal. Chem.* **74**(2002)1546.
36. F. Favier, E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter, R. M. Penner, *Science* **293**(2001)2227
37. Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, *Science* **293**(2001)1289
38. X. T. Zhou, H. L. Lai, H. Y. Peng, Frederick C. K. Au, L. S. Liao, N. Wang, I. Bello, C. S. Lee and S. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **318**(2000)58
39. X. T. Zhou, N. Wang, Frederick C. K. Au, H. L. Lai, H. Y. Peng, I. Bello, C. S. Lee and S. T. Lee, *Mater. Sci. Eng. A* **286**(2000)119
40. D. P. Yu, Q. L. Hang, Y. Ding, H. Z. Zhang, Z. G. Bai, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, and S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(1998) 3076-78
41. J. Q. Hu, Y. Jiang, X. M. Meng, C. S. Lee and S. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **367** (2003) 339–343
42. X. C. Wu, W. H. Song, K. Y. Wang, T. Hu, B. Zhao, Y. P. Sun and J. J. Du, *Chem. Phys. Lett.* **336**(2001) 53.
43. Th. Gerber and B. Himmel, *J. non-cryst. solids* **83**(1986) 324
44. P. Mélinon, B. Masenelli, F. Tournus, A. Pérez, *Nature* **6**(2007) 479.

45. X.-M. Liu and K.-F. Yao, *Nanotechnology* **16** (2005) 2932–2935
46. T.V.Hughes, C.R.Chambers, Manufacture of carbon filaments, US patent No. 405, 480(1889)
47. Melechko et al. *J.Appl.Phys.* **97**(2005) 041301.
48. L. V. Radushkevich and V. M. Lukyanovich, *Zh. Fiz. Khim.* **26**(1952) 88.
49. M. A. Alario Franco, *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat.* **99** (2005) 69-86]
50. Y. Chen, Z. L. Wang, J. S. Yin, D. J. Johnson and R. H. Prince, *Chem.Phys.Lett.* **272**(1997) 178
51. Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, *Science* **282**(1998) 1105-1107
52. J.M.Rojo et al, *Carbon* **43**(2005)551

## Capítulo II

### ***Técnicas experimentales: Síntesis y caracterización.***

#### **2.1 INTRODUCCIÓN**

En este capítulo se describen los equipos, materiales y métodos empleados para la síntesis y caracterización de las nanoestructuras de silicio y carbono. Todos los experimentos de síntesis se realizaron mediante en un sistema CVD térmico. Las estructuras, una vez crecidas, fueron caracterizadas mediante técnicas que permiten determinar la morfología y composición de la superficie, la naturaleza y la estructura interna de las nanoestructuras.

#### **2.2 TÉCNICAS DE SÍNTESIS: CVD TÉRMICO**

La deposición química en fase vapor es una de las técnicas más utilizadas para la fabricación de los nanotubos de carbono y películas delgadas metálicas, aislantes y semiconductoras sobre diferentes sustratos. Por este sistema un sólido es depositado a partir de un gas o una mezcla de gases mediante una reacción química heterogénea[1-4]. Esta reacción tiene lugar en la interfase gas-sólido del sustrato y depende de las condiciones de deposición . Cuando la temperatura es la principal fuente de energía para que tengan lugar las reacciones, a menudo el proceso CVD es referenciado como CVD térmico. Las temperaturas de crecimiento de las nanoestructuras por este método varían entre 400 y 1000 °C.

El sistema de CVD térmico consiste básicamente en un tubo de cuarzo sobre el que está dispuesta una camisa calefactora y que está unido por un extremo a un sistema de flujómetros para la introducción de gases y por el otro a un sistema de evacuación con bombas de vacío. Además, el sistema CVD catalítico difiere del CVD simple por la participación de un catalizador en la descomposición de las especies gaseosas sobre su superficie. El catalizador puede ser introducido en el sistema ya soportado sobre un sustrato, o bien ser flotante y que las partículas de catalizador provengan de una fase gaseosa no encontrándose unidas al sustrato inicialmente [5]. En este trabajo el catalizador (Ni) fue introducido en el sistema ya soportado sobre un sustrato de Si (100).

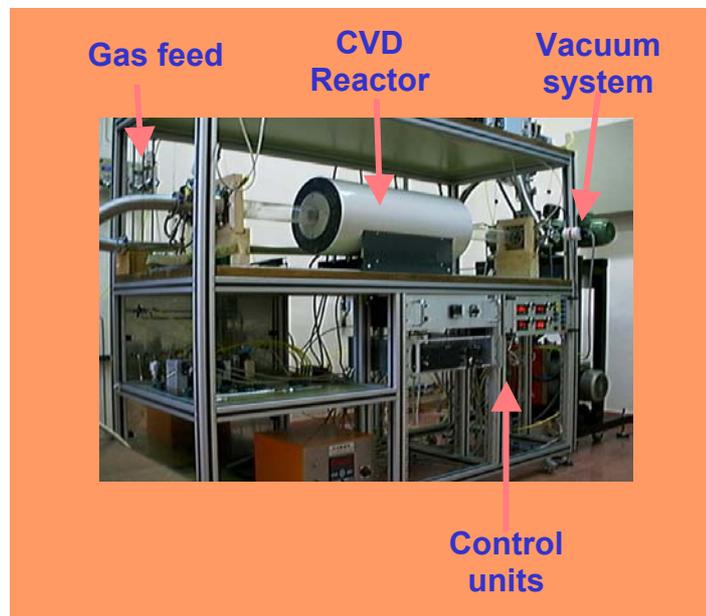


Fig. 1 Sistema CVD térmico utilizado en este trabajo para la síntesis de las nanoestructuras

A continuación se describirán cada una de las partes del sistema CVD térmico utilizado:

### **Cámara de reacción**

La cámara de reacción lo forma un tubo de cuarzo de 100 cm de longitud y 6,1 de diámetro interno, sellado herméticamente en los extremos mediante juntas tóricas de vitón y un conjunto de bridas de acero inoxidable refrigeradas por agua.

Las reacciones son activadas térmicamente en una zona efectiva de 10 cm de longitud centrada en un horno resistivo cuya longitud total es de 30 cm. Este horno permite ser desplazado en su dirección axial, debido a lo cual es posible retirarlo después de los experimentos de deposición y evitar así su inercia térmica durante el enfriamiento de la muestra. La temperatura de trabajo se mide mediante un termopar de tipo-k próximo a la cara externa del tubo de cuarzo. Una pieza de cuarzo de la misma curvatura del tubo en contacto directo con las paredes del tubo es usada como porta-substratos.

### **Líneas de gases**

Los gases de reacción son introducidos a través de líneas de acero inoxidable por uno de los extremos del tubo y bombeados por el extremo opuesto. El flujo de los gases de reacción se programa mediante controladores de flujo másico debidamente calibrados. La admisión de los gases se controla eléctricamente utilizando válvulas neumáticas pilotadas por aire comprimido mediante electroválvulas.

### **Sistema de vacío y control de presión**

El bombeo de gases hacia el exterior de la cámara se efectúa mediante un equipo de vacío compuesto por una bomba root (Torricelli Modelo RT250) y una rotatoria (Torricelli RD35) dispuestas en serie. La presión residual del sistema es de  $5 \times 10^{-4}$  Torr.

## **2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

La caracterización de los materiales nanoestructurados resulta compleja debido a que presentan al menos una de sus dimensiones inferior a los 100 nm y por tanto requieren instrumentos sofisticados para su análisis. A continuación se describirán algunas de las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

### **2.3.1 Microscopías**

Una primera aproximación a la estructura de un material puede obtenerse con un simple análisis visual del mismo. La microscopía es un área de trabajo multidisciplinar y por tanto

aplicable a muchos tipos de muestras y procesos. Aunque su desarrollo principal e histórico fue motivado por su aplicación a la biología, hoy día se utiliza en infinidad de áreas, y con especial relevancia en el estudio de materiales y capas delgadas. La información que se obtiene nos permite relacionar la forma del material con sus propiedades o estructura interna, así como deducir procesos de formación y crecimiento, o inferir información sobre la homogeneidad de la muestra en estudio.

Un buen análisis microscópico debe preocuparse por la representatividad de los resultados, así en un estudio es necesario repetir las imágenes en varias zonas o puntos de la superficie para extraer una información verdaderamente representativa de la misma. Además toda imagen microscópica debe ir acompañada de la escala de longitud a la que ha sido tomada, ya que la información obtenida es diferente dependiendo de la escala utilizada.

Todo microscopio se compone básicamente de tres partes fundamentales: sonda, interacción sonda-objeto y detección del resultado de la interacción. La sonda es la partícula o radiación que se envía contra el objeto a analizar (electrones en el caso del microscopio electrónico); la sonda llega a la superficie de la muestra dando lugar a una interacción sonda-objeto. Durante esta interacción, el objeto le transmite información que es detectada mediante un sistema óptico adecuado. Dependiendo de la sonda utilizada, se pueden distinguir tres tipos de microscopios diferentes: el óptico, el microscopio electrónico y los llamados de campo cercano.

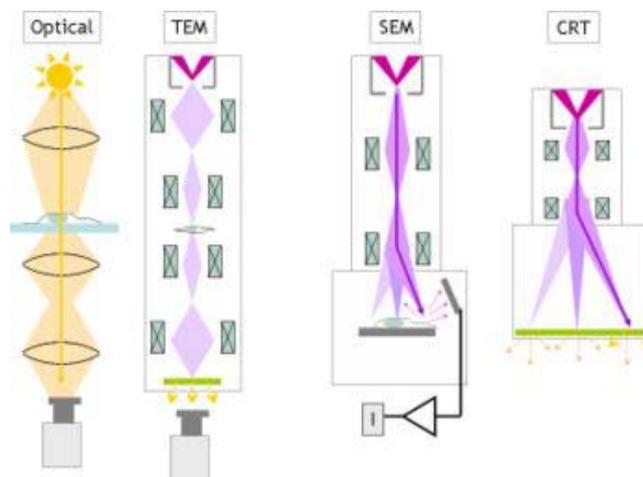


Fig. 2 Esquema del funcionamiento del microscopio óptico, de transmisión (TEM), electrónico de barrido (SEM) y de campo cercano.

Una imagen microscópica muestra cambios locales que son representados mediante variaciones en la escala de grises. Este efecto que depende fundamentalmente de la interacción de la muestra con la sonda es conocido como contraste. Es importante tener en cuenta que lo que se ve en realidad es la respuesta del objeto a la interacción con la sonda, así para

comprender lo que se está viendo, es necesario conocer los procesos que se están dando en la formación de la imagen.

La microscopía es una de las herramientas más importantes a la hora de estudiar los materiales y láminas delgadas. En este capítulo se revisarán las principales técnicas microscópicas que han sido utilizadas en este trabajo.

### ***Microscopía electrónica***

En los microscopios electrónicos la sonda que interacciona con la muestra es un haz de electrones de alta energía (KeV) y dimensiones nanométricas que es acelerado y focalizado sobre el objeto que se quiere analizar. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra da lugar a numerosos procesos generando diferentes tipos de emisiones cuyo análisis proporciona información específica sobre el material (fig.3). Los productos de esta interacción son los que se utilizan para formar la imagen .

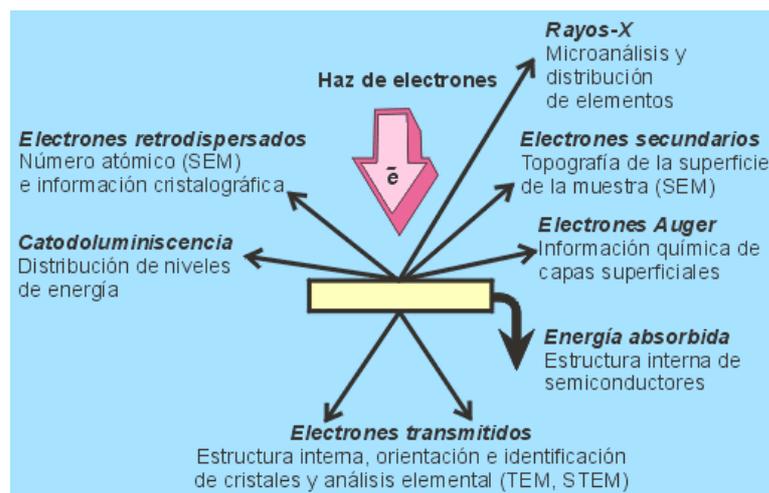


Fig. 3 Esquema de los procesos electrónicos que tiene lugar cuando interacciona la sonda sobre el material

En el microscopio electrónico de barrido (SEM), los electrones secundarios(SE), los retrodispersados (BSE) y los Rayos X (EDX) son analizados. Si la muestra es lo suficientemente fina también es posible detectar los electrones dispersados elásticamente mediante Microscopía de transmisión (TEM).

**Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La morfología de las nanoestructuras, sus dimensiones y orientación se pueden detectar fácilmente por microscopía electrónica de barrido[6]. En este sistema las muestras estudiadas no requieren preparación previa ya que por su carácter semiconductor pueden ser observadas directamente.

En el microscopio electrónico de barrido el haz de electrones es generado por un filamento incandescente. Los electrones emitidos son acelerados por una rejilla polarizada positivamente. Sin embargo, debido a las repulsiones electrostáticas entre ellos tienden a separarse y es necesario la aplicación de un campo eléctrico que se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Por último, la posición del haz es controlada mediante bobinas electromagnéticas que permiten realizar un barrido en la zona que se quiere estudiar

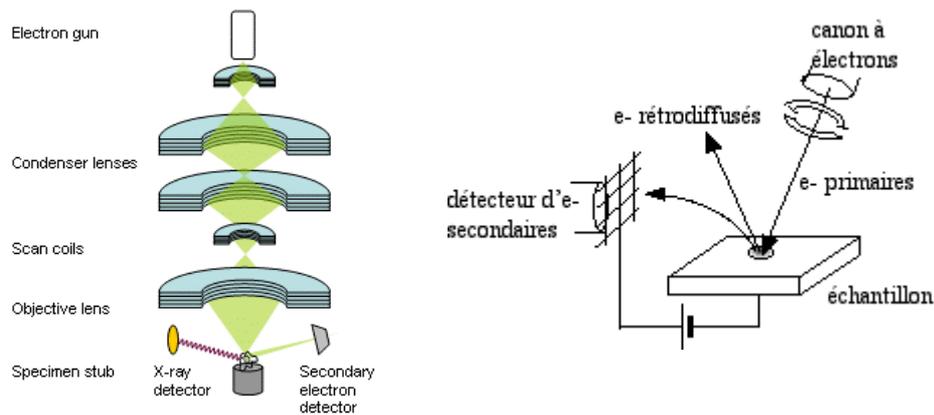


Fig. 4 Esquema del microscopio electrónico de barrido (SEM).

El haz de electrones incide sobre un punto produciendo una emisión de electrones secundarios que depende tanto del material como de su forma (hay mayor emisión en los bordes y aristas debido a la mayor concentración de carga en estos puntos). Al desplazar el haz sobre la superficie de la muestra, se va formando la imagen y se apreciará un cambio en el número de electrones dispersados recogidos por el detector al cambiar la morfología del material. Sin embargo no se obtiene información de la tercera dimensión en la dirección vertical.

Una parte importante del haz electrónico pierde energía mediante la excitación de procesos inelásticos con los átomos del material. Los procesos involucrados en la pérdida de energía son: la producción de electrones secundarios, la excitación de fonones y plasmones, la emisión de electrones Auger, la producción de Rayos X por radiación de frenado y la

producción de radiación electromagnética en infrarrojo, visible e ultravioleta debido a transiciones electrónicas. En particular, la emisión de electrones secundarios es bastante grande, ya que por cada electrón incidente se pueden obtener varios electrones secundarios de energía inferior a los 100 MeV. Son estos electrones los que se utilizan normalmente para la formación de la imagen .

La resolución de un microscopio está relacionada con la capacidad de distinguir detalles finos en una imagen. En otras palabras, es la distancia mínima a la cual podemos distinguir, claramente, dos puntos como entidades separadas. La resolución límite de los microscopios electrónicos viene dada esencialmente por dos factores: el tamaño del haz de electrones y la extensión de la zona donde tiene lugar la interacción sonda objeto. Ambos factores dependen a su vez de otros como la energía del haz electrónico incidente que es seleccionada por el usuario (entre 1-40KeV). Cuanto mayor sea esta energía, más penetra el haz en la muestra y hay una mayor focalización .

La principal ventaja de este microscopio es la facilidad en su manejo además de su buena resolución . Entre los inconvenientes cabe destacar que la muestra ha de ser metálica, para poder liberarse de los electrones que le llegan derivándolos a tierra. En el caso de que se trate de una muestra aislante, es necesario recubrirla con una fina capa de oro que proporcione la conductividad eléctrica necesaria para dirigir los electrones a tierra. Además, la muestra puede resultar alterada sufriendo reacciones de oxidación o reducción, al ser sometida a la irradiación de electrones de alta energía.

La microscopía SEM ha sido frecuentemente utilizada en este trabajo para conocer la morfología de las muestras. En particular ha sido especialmente útil para detectar la presencia de nanoestructuras sobre el sustrato. La mayoría de las imágenes de microscopía electrónica de barrido presentadas han sido tomadas con un microscopio SEM HITACHI S-2700, aplicando un voltaje de aceleración de entre 5 y 12 KV. En los casos en los que se requirió una mayor resolución se utilizó un microscopio JEOL JSM 6500f instalado actualmente en el CENIM (Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas), con una resolución teórica de 1,5 nm y equipado además con un sistema de microanálisis por dispersión de energía Oxford Inca.

### ***Análisis de Rayos X (EDAX) (Energy Dispersy X-Ray Spectroscopy)***

Como se explicó anteriormente, al incidir un haz de electrones de alta energía sobre la superficie que se quiere estudiar, entre los numerosos procesos se producen también transiciones electrónicas. Un electrón incidente de alta energía puede arrancar otro de las capas internas dejando un hueco en su nivel de procedencia, el cual es ocupado por un electrón más externo liberando un fotón. La energía de este fotón es característica del átomo que la emite, ya que corresponde a la diferencia de energía entre los niveles electrónicos y permite determinar la composición elemental de la muestra.

### ***Microscopía de transmisión electrónica (TEM)***

El microscopio electrónico de transmisión, conocido como TEM, utiliza la señal de los electrones transmitidos a través de la muestra para formar la imagen. Estos son muy pocos debido a la alta eficiencia de absorción del material. Para conseguir una intensidad suficiente y formar la imagen es necesario que la energía del haz incidente sea muy alta (80-400 KeV) y que la muestra en cuestión sea lo más delgada posible. En cuanto a este último respecto, cuando la muestra que se quiere medir es una capa delgada, es necesario recurrir a adelgazadores adecuados que permitan obtener espesores suficientemente delgados para poderlos analizar.

Las partes principales de un microscopio electrónico son:

- **Cañón de electrones**, que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada.
- **Lentes magnéticas** para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- **Sistema de vacío** es una parte muy importante del microscopio electrónico debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire.
- **Placa fotográfica o pantalla fluorescente** que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- **Sistema de registro** que muestra la imagen que producen los electrones

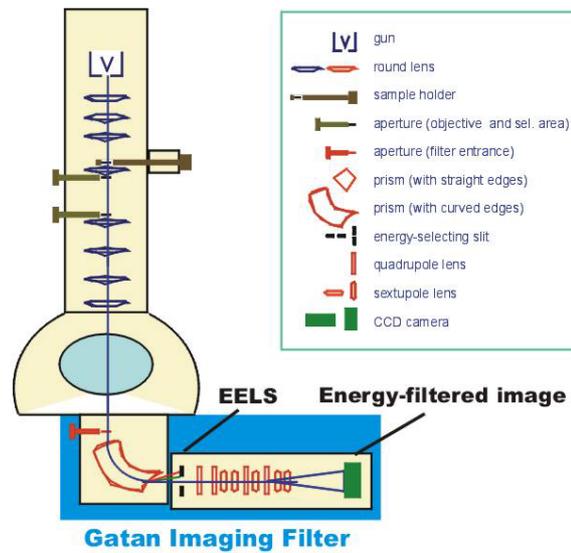


Fig. 5 Esquema del microscopio electrónico de transmisión (TEM).

El primer microscopio electrónico de transmisión fue desarrollado entre 1931 y 1933 por Ruska y sus colaboradores. La óptica básica de ese primer microscopio electrónico se mantiene hasta nuestros días; los cambios en los microscopios modernos consisten en adicionar más lentes para incrementar el ámbito de aumentos y darle mayor versatilidad. El primer microscopio electrónico de transmisión comercial lo construyó Siemens en 1939.

El microscopio electrónico de transmisión permite obtener dos tipos de imágenes: una directa de la estructura de la muestra estudiada y otra del diagrama de difracción producido por los electrones al atravesar un medio ordenado. Las imágenes de difracción que se obtienen son un conjunto de puntos con la simetría cristalina.

Esta técnica requiere la preparación previa de las muestras que se vayan a medir. Las nanoestructuras han de ser separadas del substrato y dispersadas en etanol para ser posteriormente recogidas sobre una rejilla de Cu, adecuadamente secadas e introducidas en el microscopio.

Las imágenes de microscopía electrónica de las nanoestructuras de base silicio han sido adquiridas con un microscopio modelo JEOL 2000 FXII (200 kV), equipado con una unidad de microanálisis (X-EDS). Las correspondientes a las nanoestructuras de carbono fueron tomadas en un Phillips CM200 instalado en el Centro Suizo de Electrónica y Microtécnica. (CSEM).

Esta microscopía ha sido la técnica más reveladora a la hora de determinar la estructura interna de los materiales 1D, ya que no sólo nos ha permitido medir con exactitud los diámetros internos y externos de las nanoestructuras, además es capaz de detectar la diferente naturaleza interna de las estructuras (cristalina o amorfa), la presencia de defectos e incluso hasta el número de paredes en el caso de los nanotubos de carbono de multipared, como se muestra en la imagen tomada experimentalmente de uno de los nanotubos obtenidos:

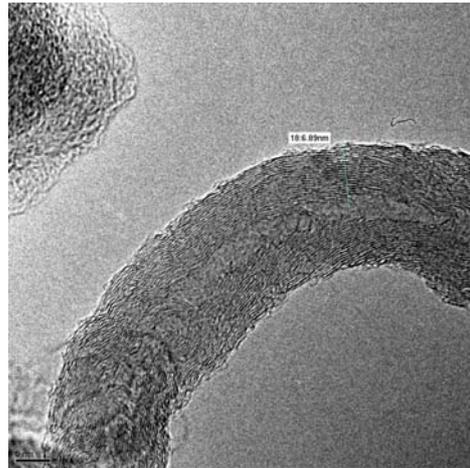


Fig. 6 Imagen TEM de un nanotubo de carbono multipared formado por 18 láminas de grafeno

Las imágenes TEM pueden llegar a mostrar planos atómicos con una alta resolución, y son por tanto una herramienta única para estudiar defectos en el interior de materiales a escala atómica.

### ***2.3.2 Espectroscopías***

#### ***Espectroscopia vibracional: Espectroscopia de absorción infrarroja***

La espectroscopia de radiación infrarroja se basa en la absorción de la luz incidente por el material. Los fotones cuya frecuencia coincide con una frecuencia de vibración del material pueden ser absorbidos y su energía se invierte en la activación del modo de vibración correspondiente. Por ello la zona del espectro electromagnético útil corresponde a números de onda de 0 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , que son las frecuencias típicas de vibración molecular.

Durante la medición de una muestra por espectroscopia IR, un rayo de luz infrarroja la atraviesa, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático el cual cambia de longitud de

onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de estas medidas, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, en el cual se ven las longitudes de onda a las que la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de los enlaces presentes. Las frecuencias que son absorbidas dependen de los grupos funcionales dentro de la molécula, así como de su simetría. Las vibraciones que aparecen más intensas son aquellas en las que oscilan enlaces entre átomos muy diferentes, que producen una fuerte variación del momento dipolar eléctrico.

Esta técnica funciona exclusivamente con enlaces covalentes, y como tal es de gran utilidad en química orgánica. Espectros nítidos se obtienen de muestras con pocos enlaces activos al IR y altos niveles de pureza. Estructuras moleculares más complejas llevan a más bandas de absorción y a un espectro más complejo.

La espectroscopía IR es muy útil para análisis cualitativos ya que permite identificar grupos funcionales dentro de las moléculas.

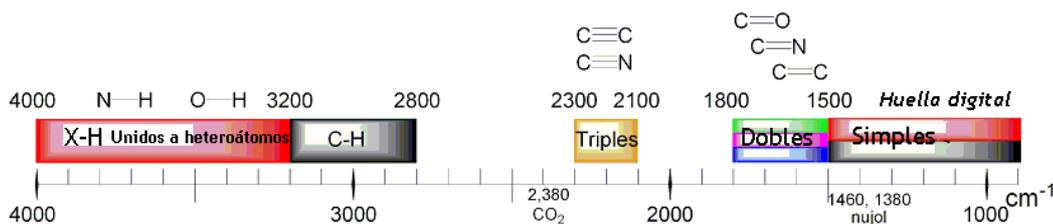


Fig. 7 Frecuencias de vibración IR de los diferentes grupos funcionales.

Además la frecuencia de vibración está relacionada tanto con la fuerza del enlace como con la masa reducida de los átomos involucrados. Así, para un valor dado de masa reducida, una vibración a longitud de onda larga (frecuencia corta) significa un enlace débil, mientras que uno a corta longitud de onda corresponde a un enlace fuerte.

La técnica también es útil para análisis cuantitativos, como por ejemplo se puede estimar la concentración de una solución si se conoce la absorción específica del soluto en una región espectral donde el solvente es transparente.

***Espectroscopia de electrones Auger***

La **espectroscopia de electrones Auger** es una técnica analítica que se basa en el proceso emisión Auger generado mediante el bombardeo de una muestra principalmente con electrones energéticos en el rango de 2-50 keV[7-9].

La **emisión electrónica Auger** es un fenómeno físico que se produce cuando un electrón es removido de uno de los niveles electrónicos internos de un átomo, dejando una vacante o hueco. Entonces, un electrón de un nivel de energía más externo puede caer en esta vacante liberando energía. Este exceso de energía es disipada frecuentemente por la emisión de un fotón (*fluorecencia de rayos x*), aunque también puede ser transferida a otro electrón, el cual es emitido del átomo. La figura 8 muestra esquemáticamente el proceso de una transición Auger  $KL_2 L_3$ . El primer electrón fue removido del nivel electrónico  $K$ . Un electrón de un subnivel  $L$  ( $L_1$ ) baja a ocupar la vacante y el exceso de energía es transferido a un segundo electrón  $L$  ( $L_{2,3}$ ), el cual es emitido del átomo. Este segundo electrón emitido es el que

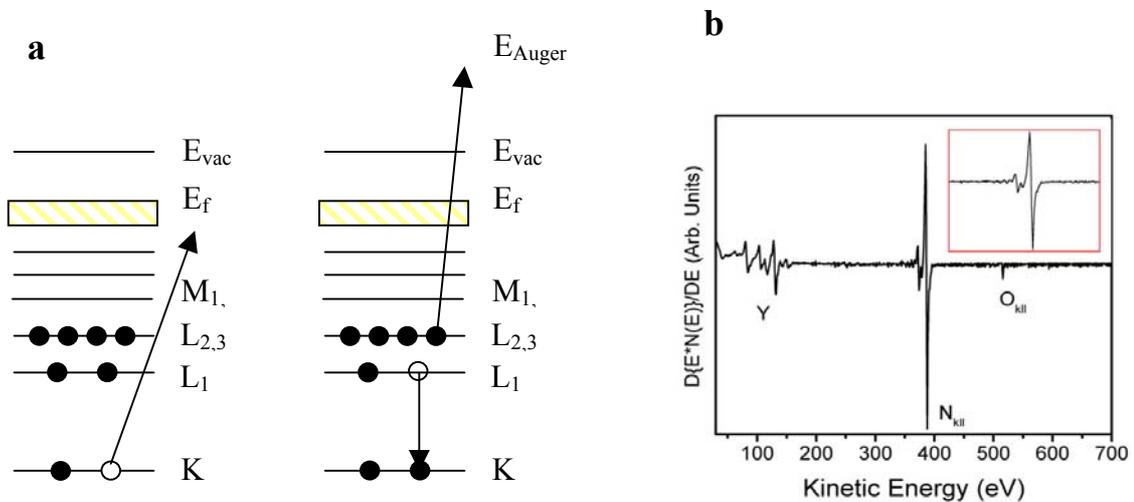


Fig. 8 a) Transición Auger KLL; b) Ejemplo de Espectro Auger de nitruro de Ytrio

se define como electrón Auger, y su energía cinética corresponde a la diferencia entre la energía de la transición electrónica primaria y la energía de ionización para la capa de la cual el electrón Auger fue emitido. La energía de una transición Auger depende de los niveles electrónicos del átomo y es consecuentemente característica de cada elemento, por lo que un análisis de las energías de los picos de emisión en el correspondiente espectro permite

identificar el elemento químico del que provienen. Además, la intensidad de estos picos está directamente relacionada con la concentración del elemento presente en la muestra.

El proceso Auger presenta una probabilidad mayor en los elementos ligeros, por lo que la espectroscopia Auger tiene más sensibilidad para estos elementos.

Los electrones Auger debido a sus bajas energías cinéticas (20-2000eV) que corresponden a una profundidad de escape del orden de 5-20 Å, presentan una alta sensibilidad superficial, de manera que la señal que obtenemos proporciona información exclusivamente de las capas atómicas más superficiales de la muestra. El acceso a información de zonas más profundas (subsuperficiales) requiere la combinación de esta técnica con otra complementaria de erosión de la muestra que permita el acceso a la región de volumen.

Por esta razón, los equipos de espectroscopia Auger incorporan la instrumentación necesaria, habitualmente un cañón de iones para remover las capas atómicas externas mediante bombardeo con iones de un átomo inerte, normalmente Argón. De este modo es posible hacer el estudio de la composición de los materiales en función de la profundidad obteniendo información muy valiosa sobre homogeneidad, procesos de difusión, localización y tipo de impurezas, etc.

En el presente trabajo se realizaron análisis y perfiles de concentración Auger para el estudio de la estabilidad del sistema Ni/Si en los tratamientos de calentamiento. Los análisis se realizaron en un equipo SAM (Scanning Auger Microscope) de la casa JEOL (modelo JAMP-10S), que permite la localización del punto de análisis sobre la zona superficial de interés y el estudio de la homogeneidad de ésta. No obstante, la mayor parte de los análisis realizados en las muestras fueron obtenidos mediante la técnica de GDOES que se describe a continuación. Esta, aunque presenta menor resolución lateral, presenta la ventaja de una mayor rapidez de análisis para la obtención de los perfiles de concentración en profundidad.

### ***Espectroscopía de emisión óptica por descarga luminiscente (GDOES)***

La espectroscopía de emisión óptica por descarga luminiscente, *Glow discharge optical emission spectroscopy* (GDOES), es una técnica de análisis superficial relativamente nueva[10-15]. Actualmente compite con técnicas tan conocidas como AES, SIMS o XPS por conseguir una resolución espacial en profundidad comparable a ellas aunque sin ninguna resolución lateral. Además, el uso de fuentes de radio frecuencia (rf) permite utilizar la técnica

de GDOES para estudiar muestras aislantes. Entre sus ventajas, es preciso destacar la rapidez de medida, la detección y cuantificación de elementos ligeros (hidrógeno incluido), los pequeños efectos de matriz y la no necesidad de trabajar con alto vacío.

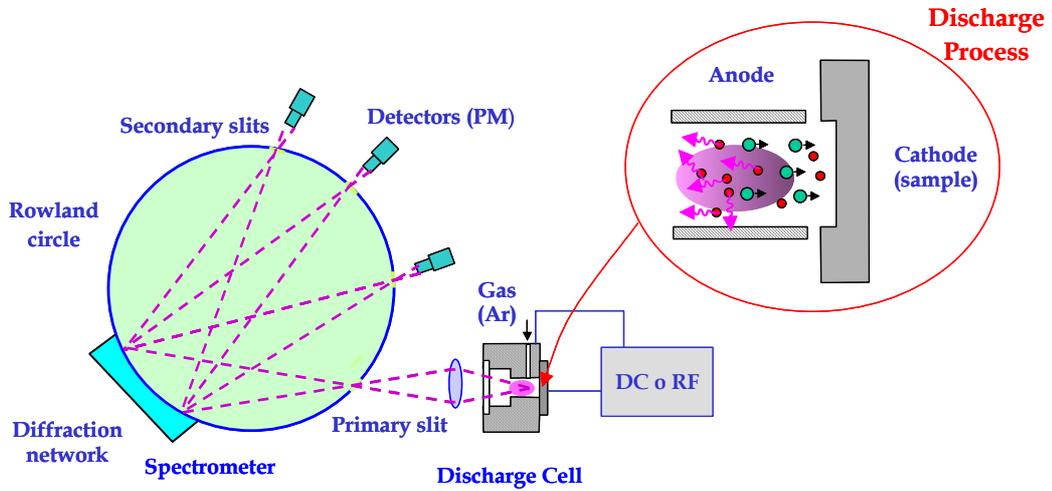


Fig. 9.- Descripción esquemática de la técnica GDOES

En la Figura 9 se muestra un esquema del sistema GDOES. Durante los experimentos, la muestra se erosiona por la acción de iones de  $\text{Ar}^+$  y otras especies neutras con muy baja energía ( $< 50 \text{ eV}$ ). Los átomos así erosionados se excitan seguidamente en el plasma y se desexcitan emitiendo fotones con una determinada longitud de onda, lo que permite distinguir los diferentes elementos presentes en la muestra. Estos fotones entran en una red de difracción y se recogen por una serie de fotomultiplicadores (PM) situados a lo largo de un anillo de Rowland.

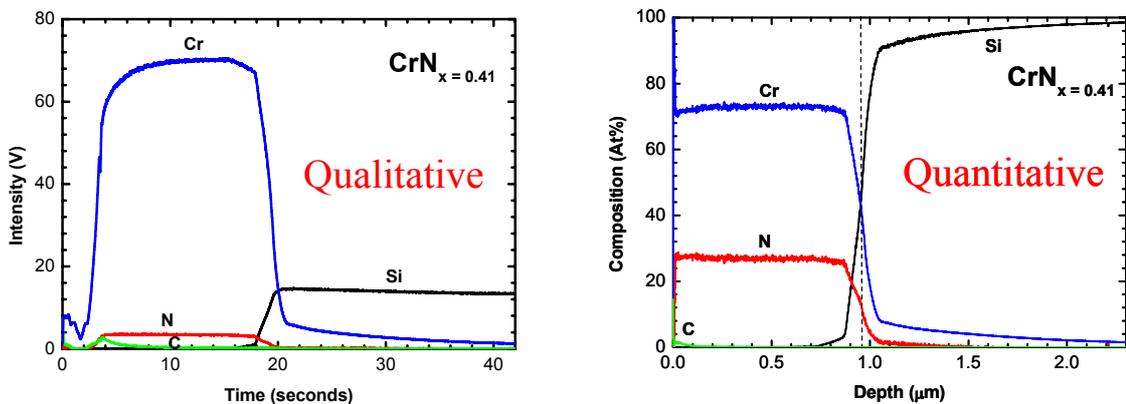


Figura 10.- Perfiles GDOES cualitativo (izquierda.) y cuantitativo (derecha) de un recubrimiento  $\text{CrN}_x$  depositado sobre silicio.

En nuestro departamento disponemos de un Jobin Yvon RF GD Profiler equipado con un ánodo de 4 mm de diámetro. El equipo puede operar también en modo pulsado y así evitar el calentamiento excesivo de las muestras (p.e. en polímeros). Los perfiles cuantificados se obtienen de forma automática usando el software QUANTUM Intelligent Quantification (IQ) de Jobin Yvon. En la calibración se utilizaron materiales de referencia con una composición perfectamente definida. Las altas velocidades de erosión obtenidas en los experimentos (mayores de  $1 \mu\text{m min}^{-1}$ ) permite obtener las medidas muy rápidamente en segundos o en pocos minutos. Como ejemplo se muestra en la Figura 10 el perfil en profundidad cualitativo (izquierda) y cuantitativo (derecha) de un recubrimiento de aproximadamente 1 micra de  $\text{CrN}_x$  depositado en silicio.

### **2.3.3 Difracción de Rayos X**

Las técnicas de difracción de rayos X sirven para determinar la estructura microscópica detallada de un material, es decir las posiciones que ocupan en el espacio los átomos, iones o moléculas que lo forman. Este ordenamiento, junto con las periodicidades y simetrías que implican, son los que determinan las propiedades físicas y químicas de los materiales[16-17].

La **difracción de rayos X** es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal. El haz se dispersa en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos dando lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

Bragg determinó de forma empírica las siguientes condiciones para obtener los picos de difracción : 1.-los rayos X deben reflejarse especularmente en cada plano de átomos, y 2.- los rayos reflejados por cada plano deben interferir constructivamente. Cuando hay varios centros que tras interactuar con la onda incidente emiten cada uno una onda, la amplitud del campo eléctrico de la onda resultante en cada punto P es la suma de las amplitudes de los campos eléctricos debidos a cada centro, que, al estar en diferentes posiciones respecto al frente de ondas y a distintas distancias de P, tendrán una fase distinta. Cuando las fases de los campos eléctricos de las ondas provenientes de los distintos centros, en P, sean iguales darán lugar a un proceso de interferencia constructiva; en otros casos la intensidad puede ser despreciablemente pequeña. El análisis de la intensidad de la radiación en distintos puntos puede darnos información acerca de cual es la colocación de los centros.

La diferencia de camino para los rayos reflejados en dos planos sucesivos separados una distancia  $d$  determina la diferencia de fase de los campos eléctricos de las ondas provenientes de estos planos y por lo tanto la posibilidad de obtener interferencia constructiva. Si  $\theta$  es el ángulo de incidencia, la diferencia de camino óptico es  $2d\sin\theta$ . Para que la interferencia entre estos dos rayos sea constructiva, la diferencia de camino debe ser un número entero ( $n$ ) de veces la longitud de la onda incidente. Es decir  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , la conocida “Ley de Bragg”. Al número entero  $n$  se le denomina “orden de reflexión”

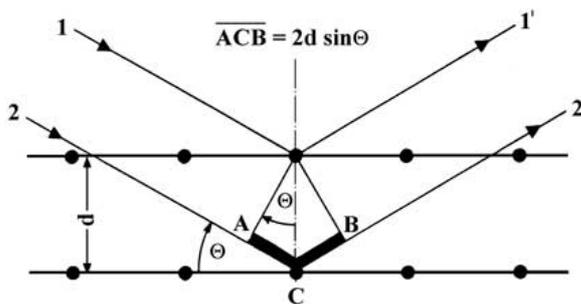


Fig.11 Esquema del proceso de difracción de electrones sobre un material

Para una onda incidente monocromática (de una longitud de onda  $\lambda$ ), una familia de planos, caracterizada por su distancia entre planos ( $d$ ), da lugar a un máximo en la intensidad del haz reflejado para distintos ángulos de incidencia  $\theta$  tales que:  $\sin\theta = n\lambda / 2d$ , ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ).

El seguimiento de la anchura e intensidad integrada de los picos de difracción es útil, por ejemplo en el seguimiento de un proceso de cristalización o amorfización de una lámina con distintos tratamientos. Las anchuras de los picos de difracción vienen determinadas por distintas componentes, unas experimentales y otras intrínsecas del material. La anchura experimental se puede estimar y es debida fundamentalmente a la anchura en energía de los rayos X incidentes y a la resolución instrumental asociada a las rendijas empleadas. Cuando el ancho de los picos es superior al instrumental es posible deconvolucionarlo para su análisis. Puesto que la difracción es un proceso de interferencia entre los haces reflejados por sucesivos planos equidistantes, la anchura de tal proceso es inversamente proporcional al número de planos que difractan coherentemente, es decir  $\Delta K = 1/N$ . El segundo origen del ensanchamiento de los picos de difracción está relacionado con distribuciones de los valores de los parámetros de red debido por ejemplo a inhomogeneidades, tensiones, etc.

La difracción de Rayos X es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable. Sus mayores

limitaciones se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas biológicos in vivo, a sistemas amorfos o gases.

Es posible trabajar con monocristales o polvo cristalino consiguiéndose diferentes datos en ambos casos. Para la resolución de los parámetros de la celda unidad puede ser suficiente la difracción de rayos X en polvo, mientras que para una dilucidación precisa de las posiciones atómicas es conveniente la difracción de rayos X en monocristal.

La cristalografía de rayos X desempeñó un papel esencial en la descripción de la doble hélice de la molécula de ADN

## 2.4. REFERENCIAS

1. R.F Bunshah et al. "Deposition Technologies for film and Coatings" Noyes Publications, 1982
2. W.Kern y R. S. Rosler "Chemical Vapour Deposition of Inorganic thin films" Ed. por J.L.Vossen y W. Kern Academic Press, 1978
3. W.Kern "Chemical Vapour Deposition" Ed. Por R.A.Levy , NATO ASI Series Kluwer Academic Pub. 1989
4. C.E. Morosanu, "Thin films by Chemical Vapour Deposition" Elsevier 1990.
5. L. Delzeit, C. V. Nguyen, B. Chen, R. Stevens, A.Cassell, J. Han, and M. Meyyappan, *J.Phys.Chem B* **106**(2002) 5629
6. I.Goldstein, Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis", Plennun Press, New York (1992)
7. "Practical Surface Analysis: Auger and X-Ray Electron Spectroscopy" Vol.1 Eds. D.Briggs and M.P.Seah, John Wiley and Sons, 1990
8. Auger Electron Spectroscopy Reference Manual" Plenum, New York, 1979
9. Handbook of Auger Electron Spectroscopy" Physical Electronic Division, Perkin-Elmer Corporation , USA 1978
10. R. Payling, D. Jones, A. Bengtson (Eds.), "Glow discharge optical emission spectrometry", John Wiley & Sons (1997)
11. M. R. Winchester, R. Payling, *Spectrochimica Acta, B* **59**(2004) 607
12. S. Oswald, S. Baunack, *Thin Solid Films*, **425**(2003) 9
13. V. Hodoroba, W. E.S. Unger, H. Jenett, V. Hoffmann, B. Hagenhoff, S. Kayser, K. Wetzig, *Appl. Surf. Sci.* **179** 2001) 30
14. R. Escobar Galindo, E. Forniés, J.M. Albella, *J. Anal. At. Spectrom.* **20**(2005) 1108-1115.
15. R. Escobar Galindo, E. Forniés, J.M. Albella, *J. Anal. At. Spectrom.* **20**(2005) 1116-1120.
16. N.W.Ashcroft and N.Mermin, "Solid State Physiscs" Holt-Saunders International Editions, 1976
17. B.E.Warren "X-Ray Diffraction" Dover 1990

## Capítulo III

### *Preparación y activación del catalizador*

#### 3.1 INTRODUCCIÓN

**E**l proceso de formación de nanoestructuras con base silicio por CVD a temperaturas inferiores a 1000°C requiere necesariamente la presencia, sobre la superficie del sustrato, de puntos metálicos catalíticamente activos, que actúan como puntos de nucleación durante la etapa de crecimiento. Es importante señalar que en ausencia de catalizador son necesarias temperaturas de aproximadamente 1400°C [1] para conseguir la formación de las nanoestructuras.

Existen varios métodos habitualmente utilizados para la preparación del catalizador, entre los que destacaremos la deposición física en fase vapor (PVD), “electroless” o co-precipitación. El proceso que se sigue normalmente consiste en depositar una capa delgada de catalizador y sinterizarla en pequeñas partículas discretas. Uno de los aspectos más interesantes de la técnica de pulverización catódica (“sputtering”), utilizada en este trabajo es la elevada direccionalidad del proceso de deposición resultando una excelente adhesión de la película metálica al sustrato de silicio. Por otra parte, el calentamiento del sustrato o la aplicación de un bias pueden producir profundos cambios en las propiedades de la película, como por ejemplo en la estructura cristalina, orientación, densidad y tamaño de grano, lo que puede afectar al proceso de nucleación de las nanoestructuras. Estos fenómenos han sido ampliamente estudiados por Choi et al [2] y han mostrado que variando la potencia rf es posible controlar estos factores que a su vez influyen en la longitud, diámetro y pureza de las nanoestructuras crecidas sobre la película.

En algunos casos, especialmente en el caso de grandes espesores de la capa metálica, el tratamiento térmico no es suficiente para conseguir la preparación adecuada de los puntos catalíticos y se requiere para ello la aplicación de otras técnicas adicionales. Mediante estas técnicas, que generalmente consisten en tratamientos previos de la capa metálica en un medio gaseoso determinado ( $N_2$ , Ar,  $NH_3$ ,...) o bien en someterla a bombardeo iónico en el seno de un plasma, es posible conseguir un aumento en la rugosidad superficial y por tanto una mayor efectividad de los puntos de nucleación de las nanoestructuras. En este sentido, Lee *et al* [3] desarrollaron un interesante trabajo sobre el control del diámetro de las partículas de Fe mediante el ajuste de las condiciones de pre-tratamiento en amoníaco.

Dada la estrecha relación entre la preparación del catalizador y las características de las nanoestructuras crecidas así como las condiciones críticas requeridas para la adecuada activación de los puntos catalíticos, el primer objetivo planteado en este trabajo ha sido el estudio del efecto de diferentes tratamientos previos sobre el sistema Ni/Si utilizado como sustrato en el proceso de crecimiento de nanoestructuras. En este capítulo se presentan los resultados más importantes obtenidos durante el calentamiento del sistema a dos presiones diferentes: baja presión ( $10^{-2}$  Torr) y 100 Torr. En el caso de los experimentos realizados a 100 Torr, se ha estudiado también el efecto de la naturaleza del gas (inerte, (Ar y  $N_2$ ), o reductor, ( $H_2$ )) en el proceso de formación y activación de los puntos de nucleación.

### **3.2 PREPARACIÓN DE LA CAPA METÁLICA Y FORMACIÓN DE ISLAS**

En este trabajo se ha utilizado como catalizador del proceso capas de níquel de diferentes espesores (5 y 20 nm). Las muestras se depositaron por pulverización catódica (“sputtering”) sobre sustratos de Si(100). La formación de las partículas de catalizador sobre la superficie se produce por la ruptura de la capa durante el calentamiento del conjunto Ni/Si debido por una parte a las tensiones internas de la propia capa y por otra a los diferentes coeficientes de expansión entre la película y el sustrato[4].

En la figura 1 se muestran las imágenes SEM de la superficie de dos muestras representativas con diferente espesor de la capa (fig.1a/5nm y fig.1b/20 nm) después del calentamiento a 900°C y  $10^{-2}$  Torr y posterior tratamiento durante 5 minutos en flujo de  $\text{NH}_3$  (1 Torr). En ambos casos se observan puntos brillantes distribuidos homogéneamente sobre la superficie del sustrato, aunque se aprecian notables diferencias en cuanto a las dimensiones y densidad de puntos.

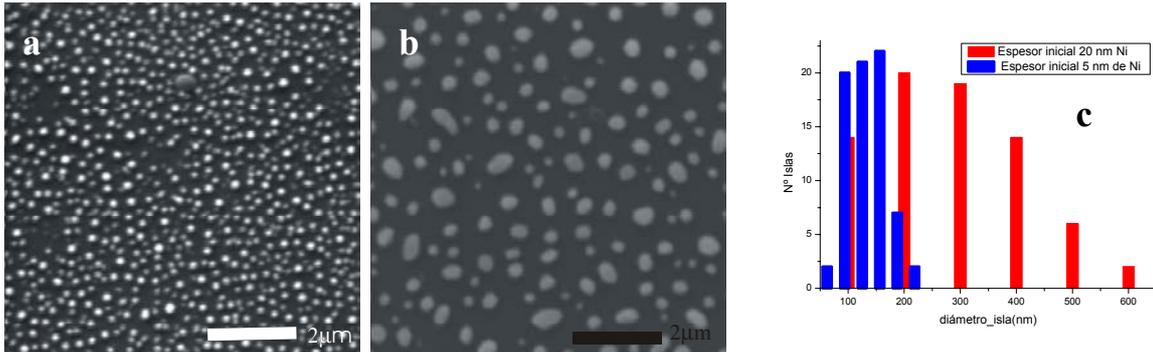


Fig. 1 Islas de Ni formadas durante el calentamiento a  $10^{-2}$  Torr hasta 900°C de una lámina de a) 5nm y b) 20 nm. c) Distribución de tamaños de las muestras 1a y b considerando 74 elementos aleatorios.

Como se muestra en la figura 1c, un análisis más detallado del diámetro y distribución de tamaño de partícula en el caso de la capa de 20 nm de Ni, indica que la distribución de tamaño es amplia y el diámetro medio (200-300 nm) es claramente superior al obtenido en capas de 5 nm de Ni. Cuando la capa es más fina, el diámetro medio es aproximadamente 150 nm, y al mismo tiempo se detecta una mayor densidad de partículas con una distribución de tamaños más homogénea.

Estos resultados, que como hemos visto no dependen del medio utilizado durante el tratamiento, confirman que el tamaño de las partículas de catalizador resultante viene determinado por el espesor de la película, como ha sido ya señalado por otros autores[5-8]. En particular, el trabajo de K.-H. Lee et al. [8] establece una relación directa entre el espesor de la capa y el tamaño de partícula durante el crecimiento de nanoestructuras de silicio sobre capas de Ni. Además de este hecho, los grupos de Chowalla y Wei [9-10] también destacaron en sus trabajos la importancia de las características de mojabilidad de los materiales utilizados como catalizador, el método de preparación del catalizador y el pre-tratamiento efectuado. En los experimentos

descritos a continuación se ha utilizado un espesor inicial de la capa de níquel de 5 nm, posteriormente sometida a los tratamientos indicados.

Por último interesa destacar el hecho de que en la mayoría de los casos presentados en los apartados siguientes, la temperatura final del proceso ha sido 950°C, ya que a temperaturas inferiores no se produce crecimiento de nanoestructuras. De forma similar a los resultados obtenidos a 900°C, cuando se calienta el sistema Ni/Si a 950°C, se observa una mayor densidad de islas de menor tamaño cuando se utilizan capas de níquel más delgadas. Sin embargo, es importante indicar que debido a este pequeño aumento de temperatura se ha detectado la formación de irregularidades sobre la superficie del sustrato (*cráteres*) que se describen en el apartado siguiente y que han sido relacionadas con el calentamiento a baja presión.

### **3.3 CALENTAMIENTO A BAJA PRESIÓN Y TRATAMIENTO POSTERIOR EN ATMÓSFERA CONTROLADA**

Como ya se ha señalado en la introducción de esta Memoria, la preparación de los puntos metálicos previa al proceso de crecimiento es una etapa esencial para el control de la densidad y tipo de nanoestructuras que llegan a formarse. En este apartado se describen en detalle los procesos que tienen lugar en el sustrato de silicio recubierto con Ni (5 nm) durante el proceso de calentamiento a 950°C a presión baja ( $10^{-2}$  Torr). Dado que la introducción de metano ( $\text{CH}_4$ ) se realiza mediante dilución en un gas portador, se ha estudiado también el efecto de la naturaleza del gas, utilizando bien un gas inerte (Ar o  $\text{N}_2$ ) o bien con carácter reductor ( $\text{H}_2$ ).

#### ***3.3.1 Formación de cráteres durante el calentamiento a baja presión***

En todas las muestras calentadas a  $10^{-2}$  Torr y 950°C la superficie presenta un aspecto similar, independientemente del medio utilizado durante el tratamiento posterior. Una imagen representativa de los resultados obtenidos tras el calentamiento en estas condiciones y posterior tratamiento en atmósfera de  $\text{N}_2$  se muestra en la figura 2. Como se puede observar la superficie presenta zonas lisas con una distribución homogénea de islas de diámetros de aproximadamente 100 nm (fig.2a), junto a otras zonas de área irregular y elevada rugosidad, que denominamos “cráteres”.

Las imágenes SEM muestran que los cráteres se encuentran distribuidos aleatoriamente sobre la superficie. En la figura 2b se puede ver la imagen SEM de la sección transversal del sustrato, donde se detecta la profundidad (varias micras) alcanzada por estos cráteres hacia el interior del sustrato.

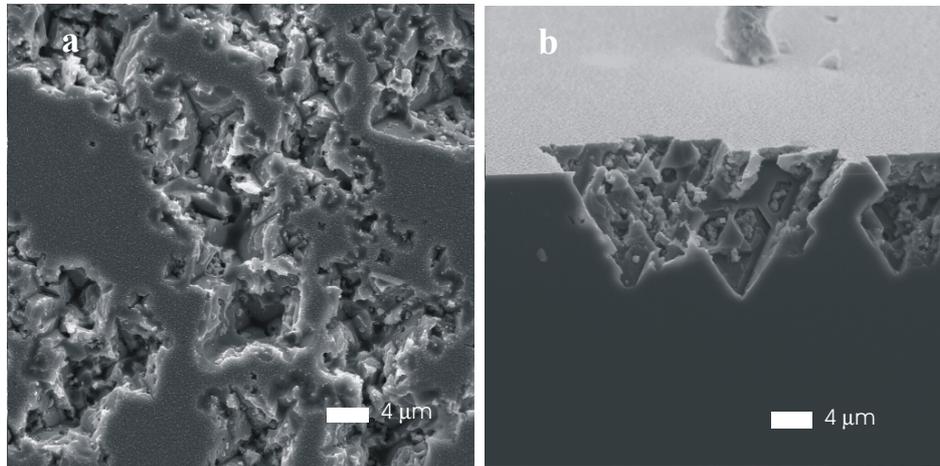
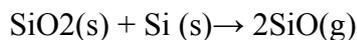


Fig. 2 Imagen SEM de la superficie después de calentar a  $10^{-2}$  Torr y  $950^{\circ}\text{C}$  y posterior tratamiento en  $\text{N}_2$ : 2a) Cráteres de la superficie, 2b) Sección transversal.

La formación de este tipo de defectos ha sido asociada a procesos de interdifusión acusados como puede deducirse de la profundidad, del orden de micrómetros, de los cráteres (fig.2b). Existe una amplia bibliografía sobre este tipo de fenómenos en el sistema  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  [11-12], en los que la formación de estos defectos ha sido relacionada con la descomposición del  $\text{SiO}_2$  en la intercara  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  según la siguiente reacción:



La especie gaseosa  $\text{SiO}$  escapa a través de los defectos presentes en el óxido lo que da lugar a la formación de los cráteres observados por SEM. Además, el número de estos defectos puede aumentar debido al incremento de las tensiones producidas durante el calentamiento por la presencia de islas metálicas sobre la superficie, llegando incluso hasta la formación de microcanales. También se ha mostrado [13] que la presencia de ciertas impurezas metálicas ( $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ni}$  y  $\text{Cu}$ ) favorecen este tipo de fenómenos. De acuerdo con los trabajos de Pretorius et al [13], dicho efecto es debido a la acción catalítica de estos metales, ya que no reaccionan fácilmente con el óxido ( $\text{SiO}_2$ ). El hecho de no reaccionar con el óxido de silicio les permite difundir en estado metálico hasta alcanzar la intercara donde tiene lugar la reacción de descomposición del  $\text{SiO}_2$ . De

acuerdo con esta teoría, en nuestro caso la formación de un espesor considerable de óxido durante el calentamiento a 0.01 Torr conduciría a la formación de los cráteres que se ha detectado.

El estudio de las muestras mediante espectroscopía Auger y la obtención de los perfiles de concentración de la zona más próxima a la superficie ha permitido estudiar los procesos de difusión de los distintos elementos del sistema. En la figura 3 se presentan los resultados correspondientes al perfil de concentración de la región más superficial (50 nm) de una muestra de Ni/Si después del calentamiento a 950°C (fig.3). En la figura se observan claramente los fenómenos de interdifusión Ni-Si en el sistema. Así, se detecta la migración de los átomos de Si desde el sustrato hacia la superficie y la simultánea formación de una capa superficial de óxido de silicio de al menos 50 nm ( señales O y Si<sub>ox</sub> ), cuyo espesor depende de la concentración de oxígeno en la atmósfera de tratamiento. Al mismo tiempo se detecta el enterramiento de los átomos de Ni por la capa de óxido de silicio formado. Por tanto, globalmente se puede considerar que el fenómeno de interdifusión Ni-Si afecta a la disponibilidad del catalizador en la superficie del sustrato para el crecimiento de las nanoestructuras. Además, aunque el análisis Auger no permite confirmar el estado de oxidación del Ni, el elevado contenido de oxígeno detectado (~40%) parece indicar como probable un cierto grado de oxidación del metal que adicionalmente contribuiría a una reducción importante de su acción catalítica.

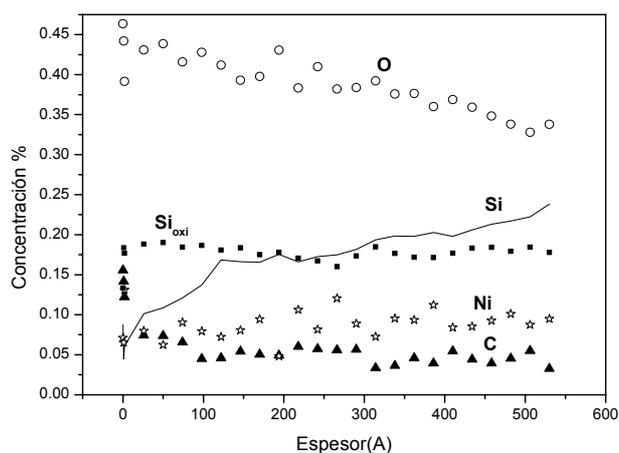


Fig. 3 Perfil de concentraciones Auger del sistema Ni/Si después del calentamiento a 950°C y 0.01 Torr.

En lo que se refiere a los “cráteres”, detectados sobre la superficie (fig.2a), en la figura 4 se muestra una imagen SEM de la sección transversal del sustrato y su correspondiente análisis EDX (fig.4b). En él se puede observar claramente la dramática difusión del Ni hacia el interior durante el calentamiento del sistema. Además también se detecta una mayor concentración de Ni en los bordes de los cráteres, lo que supone un claro indicio del papel que juegan las partículas metálicas en la formación de los mismos.

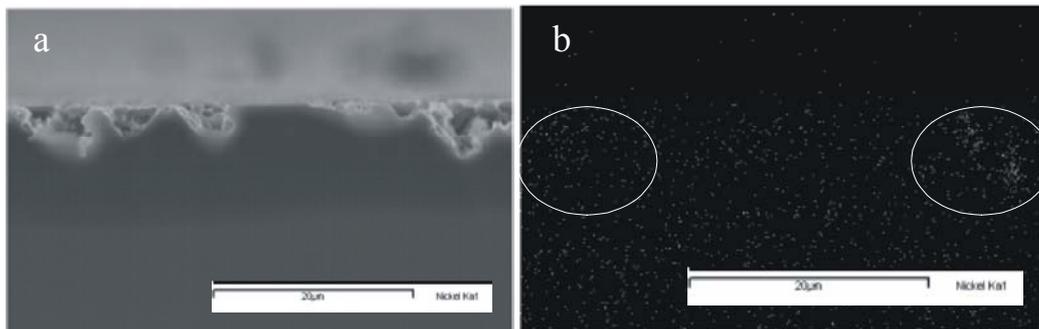


Fig. 4. a) Imagen SEM del corte transversal del sustrato después del calentamiento a 950°C a 0.01Torr y posterior tratamiento en N<sub>2</sub>. b) Imagen EDX de la distribución de Ni en la sección transversal del sustrato.

Por otra parte, la presencia de partículas de níquel en las paredes de los cráteres hace posible su contacto directo con la intercara Si/SiO<sub>2</sub> y por tanto la reacción de descomposición puede proseguir hasta que los cráteres alcanzan la profundidad que observamos ( ~ 5 μm hacia el interior del sustrato ).

Con el fin de confirmar la relación entre la difusión de los átomos Ni y el fenómeno de formación de los cráteres, se realizaron experimentos similares sobre sustratos Ni/SiOx/Si, donde la capa intermedia de óxido de silicio térmico de un espesor 10 nm (medido por GDOES), se supone actúa como barrera de difusión.

En este caso, la imagen SEM de la superficie (Fig.5) muestra una densidad de cráteres muy inferior y con unas dimensiones considerablemente menores que las de los sustratos Ni/Si mostrados anteriormente (Fig.2a). Este resultado sugiere que la barrera

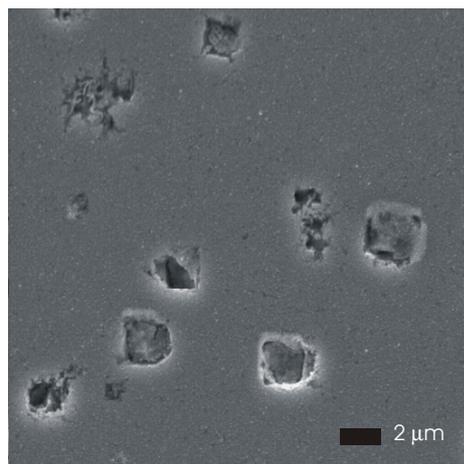


Fig.5 Imagen SEM de la superficie de Ni/SiO<sub>x</sub>/Si después de la etapa de crecimiento en N<sub>2</sub>(375 Torr)/CH<sub>4</sub>(10 sccm).

de óxido crecida entre el Ni y el Si dificulta la difusión del metal para llegar a la intercara donde activa catalíticamente la descomposición del SiO<sub>2</sub>, y de esta forma se reduce la densidad de cráteres. Como consecuencia es posible afirmar que la formación de cráteres, que interesa evitar, está directamente relacionada con el acceso del metal a la intercara. Sin embargo, nuevos experimentos con adición de metano realizados sobre este tipo de sustratos, Ni/SiO<sub>x</sub>/Si, después de su calentamiento a baja presión (10<sup>-2</sup> Torr), han mostrado que no se produce el crecimiento de nanoestructuras, lo que hemos asociado con la falta de actividad catalítica de los puntos metálicos presentes en la superficie lisa.

### ***3.3.2 Calentamiento previo y tratamiento en Ar***

Después del estudio del efecto del calentamiento del sustrato (Ni/Si) a baja presión que conduce a la formación de los cráteres, el siguiente objetivo que nos propusimos fue la evaluación de la influencia del gas portador (Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) en la actividad de las islas durante el tratamiento previo al proceso de crecimiento. Para ello, como se muestra a continuación, se ha analizado en detalle la superficie del sustrato tratado en los diferentes medios inmediatamente después del proceso de crecimiento.

En la figura 6, se muestran las imágenes SEM del sustrato Ni/Si después del calentamiento a 10<sup>-2</sup> Torr hasta 950°C, pre-tratamiento en Ar (375 Torr) y etapa de crecimiento posterior en CH<sub>4</sub> (5 sccm)/Ar (375 Torr). Como se observa en la figura 6a,

las muestras presentan la morfología típica de cráteres, estudiada en el apartado anterior y no se detectan nanoestructuras en ninguna zona del sustrato, sin embargo es importante señalar la presencia de un depósito granular en el interior de los cráteres (fig. 6b), que se analiza a continuación.

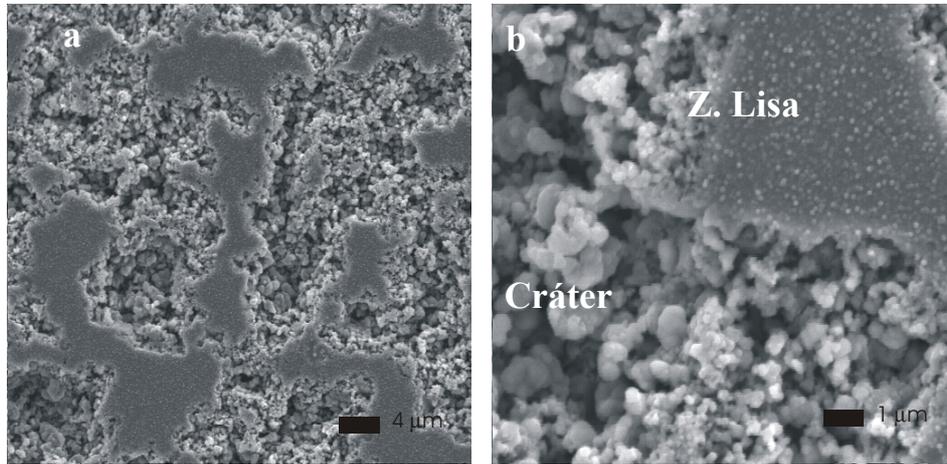


Fig. 6 Imagen SEM de la superficie del sustrato después de calentar hasta 950°C a 0, 01 Torr, pre-tratamiento en Ar y crecimiento en CH<sub>4</sub>( 5 sccm)/Ar(375 Torr): a) vista general; b)Detalle del interior del cráter.

En la figura 7 se muestran los resultados del análisis EDX correspondiente a la zona marcada en el cráter. La intensidad de las señales confirma la presencia de una concentración apreciable de níquel y carbono, además de un contenido de oxígeno elevado. Teniendo en cuenta estos resultados, la desactivación de las partículas catalíticas puede ser relacionada con un exceso de carbono que llega a encapsular las partículas o bien con la oxidación de las partículas metálicas por efecto del oxígeno residual en la cámara de reacción. Aunque los resultados obtenidos por EDX no permiten establecer el estado de oxidación de los átomos metálicos, en estas condiciones el oxígeno posiblemente se encuentra combinado con átomos de Ni y/o Si, formando NiO<sub>x</sub> o SiO<sub>x</sub> respectivamente. Por otra parte, análisis realizados en las zonas lisas mostraron un contenido de oxígeno un orden de magnitud superior, lo que parece indicar un mayor grado de oxidación de las islas presentes en la superficie respecto a las que se encuentran en los cráteres.

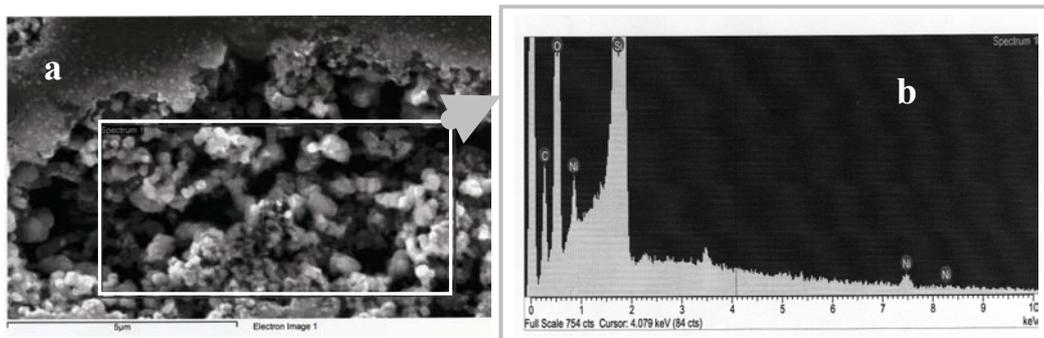


Fig.7 Imagen SEM de un cráter de la superficie después del calentamiento a 0.01 Torr y crecimiento en Ar (375 Torr)/CH<sub>4</sub>(5scm, 5min)a 950°C ; b) EDX correspondiente a la zona marcada.

### 3.3.3 *Calentamiento previo y tratamiento en N<sub>2</sub>*

Los resultados obtenidos en las muestras después del calentamiento a 950°C (10<sup>-2</sup> Torr), tratamiento en N<sub>2</sub> y depósito en CH<sub>4</sub> (5 sccm) /N<sub>2</sub>(375 Torr) se presentan en la figura 8. Como se puede apreciar (fig.8a), la diferencia más importante respecto al tratamiento en Ar es que en este caso se detecta la formación de nanoestructuras en el interior y borde de los cráteres, coincidiendo precisamente con las zonas de mayor acumulación de Ni indicadas por EDX. Es evidente que en los cráteres, a diferencia del comportamiento observado en Ar, las partículas de catalizador permanecen activas como puntos de nucleación para el crecimiento de las nanoestructuras, lo que parece indicar un cierto efecto protector asociado a la presencia del N<sub>2</sub>.

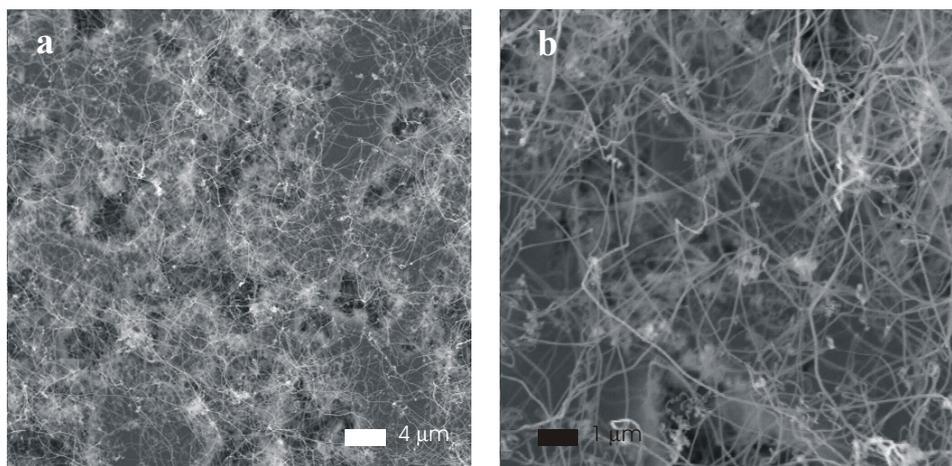


Fig.8a Imagen SEM general de la superficie del sustrato Ni/Si después de la etapa de crecimiento en N<sub>2</sub>(375 Torr)/CH<sub>4</sub> (5 sccm) tras realizar el calentamiento a 950°C (0,01 Torr) y posterior tratamiento en N<sub>2</sub>; b) detalle de las nanoestructuras.

Para comprobar este efecto particular del  $N_2$  se diseñó un nuevo experimento con calentamiento a  $10^{-2}$  Torr y pre-tratamiento en  $N_2$  previo a la etapa de crecimiento en Ar(375 Torr)/CH<sub>4</sub> (5 sccm). Las imágenes SEM de estas muestras (Fig.9) muestran que en algunos de los cráteres crecen nanoestructuras, confirmando la existencia de algún tipo de interacción Ni-moléculas de  $N_2$ , que inhibe su desactivación, manteniendo puntos catalíticos activos donde se pueda iniciar la nucleación. Este efecto será estudiado con más profundidad en el próximo capítulo.

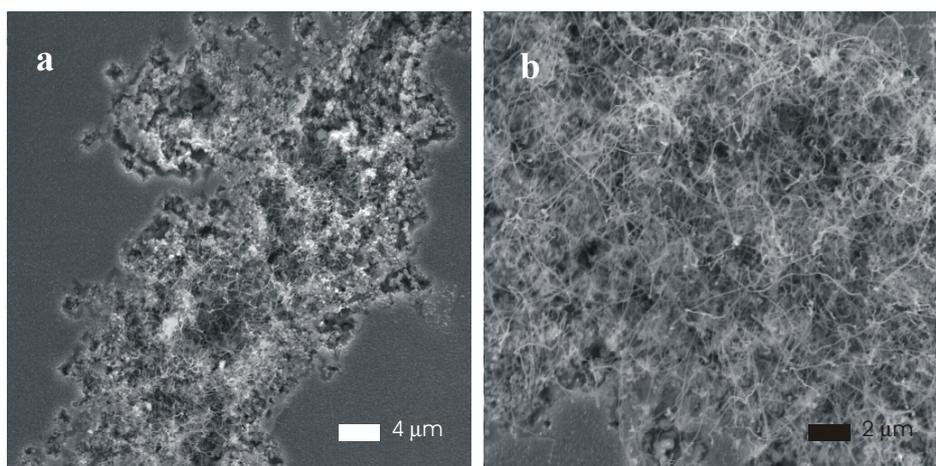


Fig 9) Imagen SEM de un cráter de la superficie de un sustrato Ni/Si después de la etapa de crecimiento en Ar (375 Torr)/CH<sub>4</sub> (5 sccm) tras realizar el calentamiento a 950°C ( $10^{-2}$  Torr) y posterior tratamiento en  $N_2$ . B) Detalle del cráter.

### 3.3.4 Calentamiento previo y tratamiento en $H_2$

Como se ha mencionado al analizar los resultados presentados en los dos apartados anteriores, correspondientes al tratamiento en Ar y en  $N_2$ , en estos casos la desactivación del catalizador ha sido asociada a dos posibles hechos: la oxidación de las partículas catalíticas durante el calentamiento y/o el recubrimiento de las mismas con carbono durante la etapa de crecimiento. Para aclarar el posible mecanismo de desactivación, se realizaron nuevos experimentos en un medio reductor ( $H_2$ ). Después del tratamiento en  $H_2$ , no se observaron cambios sustanciales en la morfología de las muestras (fig.10a), aunque sí se detectaron importantes diferencias respecto al crecimiento de nanoestructuras. Como se aprecia en la imagen (Fig.10b), en este caso,

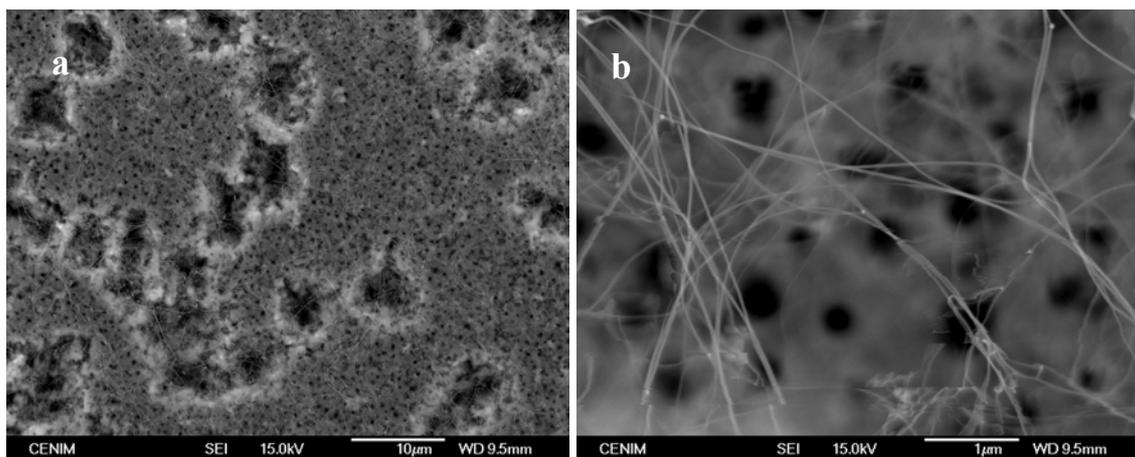


Fig.10 a y b) Imágenes SEM (con diferente magnificación) de la superficie después del calentamiento a 0.01 en vacío y crecimiento en  $H_2$  (375 Torr)/ $CH_4$ (5sccm) a  $950^\circ C$  en muestras Ni/Si.

crecen nanoestructuras por toda la superficie, tanto en los cráteres como en las zonas lisas. Es importante señalar que se han obtenido resultados similares también en sustratos Ni/SiO<sub>x</sub>/Si, en los que por espectroscopía Auger, se comprobó que la barrera de óxido desaparece después del tratamiento en  $H_2$ . Se muestra pues evidente que en atmósfera de  $H_2$  se produce la reactivación general de los núcleos catalíticos, aunque no es posible distinguir entre los dos mecanismos posibles de desactivación, ya que el hidrógeno puede tanto reducir las partículas de níquel previamente oxidadas como atacar el depósito de carbono que puede encontrarse recubriéndolas. Por este motivo, se diseñó un nuevo experimento en el que después del calentamiento a  $10^{-2}$  Torr, la muestra fue sometida a un pre-tratamiento en  $H_2$  (375 Torr), previo a la etapa de crecimiento en Ar (375 Torr)/ $CH_4$  (5 sccm). En la figura 11 se presentan las imágenes SEM de la superficie de la muestra después del proceso, mostrando claramente el crecimiento de nanoestructuras por toda la superficie. Por tanto, el hecho de que el tratamiento intermedio en  $H_2$ , antes de iniciar la etapa de crecimiento, produzca la reactivación de los puntos catalíticos, supone que estos se habrían desactivado fundamentalmente por oxidación del metal.

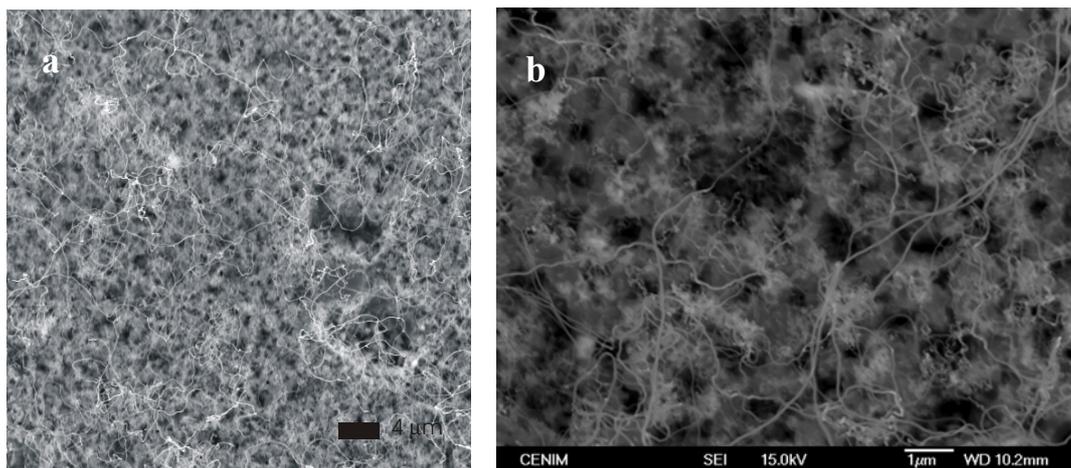


Fig. 11 a y b) Imágenes SEM (con diferente magnificación) de la superficie después del calentamiento a 0.01Torr, tratamiento en  $H_2$  (375 Torr) y crecimiento en Ar (375 Torr)/ $CH_4$  (5sccm) a  $950^\circ C$  en muestras Ni/Si.

Por último cabe señalar el depósito adicional observado en la figura 11b y probablemente asociado con óxido de silicio y/o especies carbonáceas producidos durante el proceso de crecimiento en Ar. Comparando esta imagen con la correspondiente al tratamiento utilizando únicamente hidrógeno (fig.10b), se puede deducir el papel de ataque sobre el depósito ejercido por el hidrógeno durante la etapa de crecimiento.

### 3.4 CALENTAMIENTO EN ATMÓSFERA CONTROLADA

Para reducir los procesos de oxidación que producen la desactivación del catalizador durante el calentamiento del sustrato a  $10^{-2}$  Torr, se realizaron nuevos experimentos en los que el calentamiento de la muestra hasta alcanzar la temperatura de preparación se llevó a cabo en atmósfera controlada (Ar,  $N_2$  o  $H_2$ ) a presión alta ( $\sim 100$ Torr). Después del calentamiento, en todos los casos, el sistema fue evacuado hasta una presión base de  $10^{-2}$  Torr antes de introducir el metano en la cámara de reacción. El estudio de las muestras resultantes nos suministra una valiosa información sobre la influencia de los gases utilizados durante el calentamiento en el estado final del sistema catalizador/sustrato al inicio de la etapa de crecimiento.

### 3.4.1 Calentamiento en Ar

La Fig.12 muestra las imágenes SEM de la superficie de dos muestras calentadas a 950°C en Ar a dos presiones diferentes 100 y 250 Torr (fig. a y b respectivamente). En ambas imágenes se observa un entramado con puntos brillantes sobre la superficie del sustrato, donde la densidad superficial de puntos es sensiblemente diferente. Las muestras calentadas a presión más baja presentan una menor dispersión de tamaño de partícula, que como ya se ha comentado (apartado 3.2) resulta más favorable para la obtención de altas densidades de estructuras.

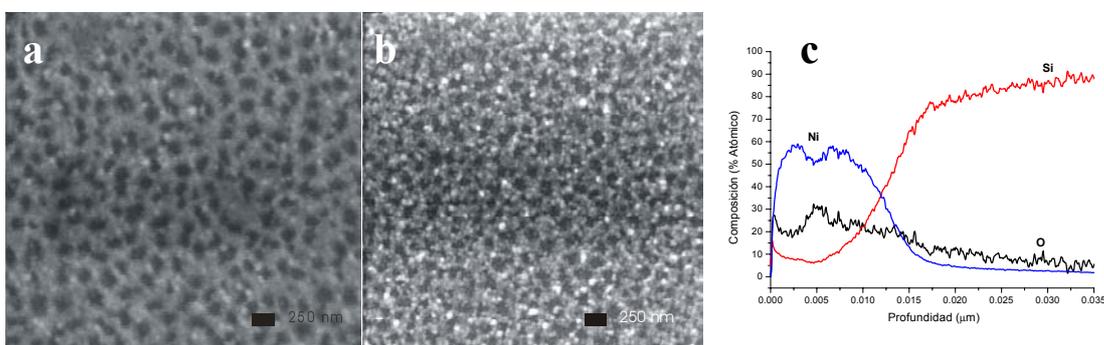


Fig.12 a. Imagen SEM del sustrato después del calentamiento en Ar a) A 100 Torr y b.) A 250 torr, (950°C); c) Perfil de concentración (GDOES) de las primeras capas del sustrato después del calentamiento en 100 Torr de Ar.

En la figura 12 c se presenta el perfil de concentración de la región más superficial (35 nm), obtenida mediante GDOES, de la muestra calentada a 100 Torr. En la figura puede verse que la capa más externa (12 nm), está constituida fundamentalmente por Ni (60%), con una concentración apreciable de oxígeno (30%) y un 10% de silicio procedente del interior del sustrato. Como se desarrollará en el capítulo siguiente, en estas condiciones en las que existe un alto contenido de catalizador (Ni) en la superficie, se produce el crecimiento de gran cantidad de nanoestructuras sobre la superficie del sustrato.

Por tanto, resulta evidente que cuando la muestra se calienta en Ar, un alto porcentaje de Ni permanece en superficie y el tamaño de los puntos catalíticos depende de la presión del gas durante el calentamiento. En el caso de la presión de 100 Torr, el tamaño medio de partícula parece *a priori* adecuado para la nucleación de las nanoestructuras. En los siguientes apartados se muestran los resultados correspondientes al calentamiento en otros dos gases diferentes ( $N_2$  e  $H_2$ ) a esta misma presión.

### 3.4.2 Calentamiento en $N_2$

Se realizaron nuevos experimentos utilizando nitrógeno durante el calentamiento. La Fig. 13 muestra los resultados del estudio morfológico y de composición de una muestra calentada a 950 °C en  $N_2$  (100 Torr). Como se aprecia en la imagen SEM (fig.13a), la distribución de puntos brillantes es muy similar a la mostrada previamente tras el calentamiento en argon.

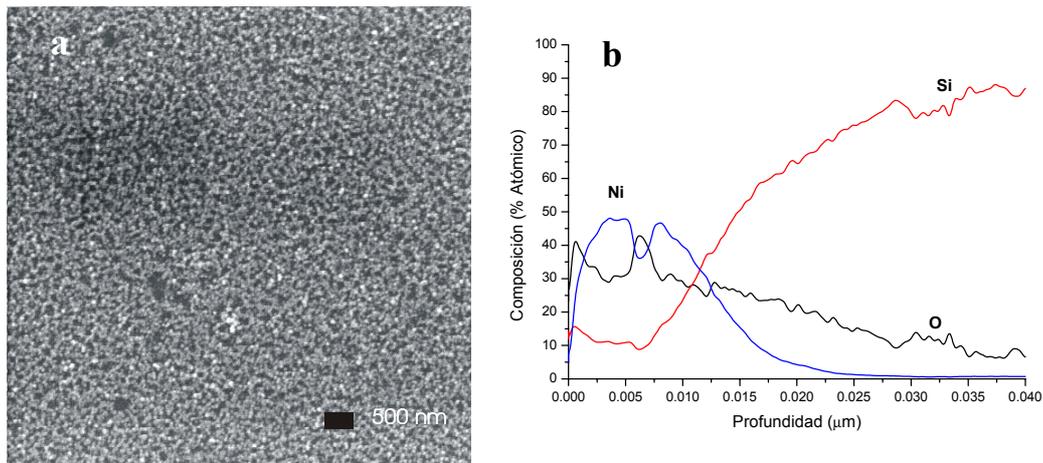


Fig.13 a. Imagen SEM del sustrato después del calentamiento en  $N_2$  hasta la temperatura de trabajo (950°C); b. Espectro GDOES de composición en las primeras capas del sustrato después del calentamiento en  $N_2$ .

Los resultados del análisis por GDOES (fig.13b) muestran que, como en el caso anterior, la región mas superficial se mantiene enriquecida en Ni (50%), con un 10% de Si, aunque en este caso presenta una concentración de oxígeno ligeramente más alta (30-35%) en los primeros nanómetros. En este caso también se detectó la formación de nanoestructuras sobre toda la superficie después del proceso de crecimiento (ver cap.4), que de nuevo se ha asociado al alto contenido de níquel presente en la superficie del sustrato.

### 3.4.3 Calentamiento en $H_2$

Los perfiles GDOES de los sustratos analizados (figuras 12c y 13b) indican un alto contenido de oxígeno, que como se ha comentado puede afectar a la actividad catalítica del níquel en la posterior etapa de crecimiento. Por esta razón en los siguientes

ensayos se utilizó  $H_2$  en la etapa de calentamiento, lo que supone una atmósfera gaseosa capaz de reducir las partículas oxidadas del sustrato y evitar así la desactivación del catalizador por oxidación.

Los resultados correspondientes a la muestra tratada a  $950^\circ C$  en atmósfera de hidrógeno se presentan en la Figura 14, en la que se pueden apreciar diferencias notables, tanto morfológicas como de composición, respecto a los tratamientos anteriores. Al igual que en el caso del Ar o del  $N_2$ , se observa una distribución homogénea de partículas sobre la superficie (fig.14a), aunque su densidad superficial es apreciablemente menor, y presentan además una más amplia distribución de tamaños (50-200 nm).

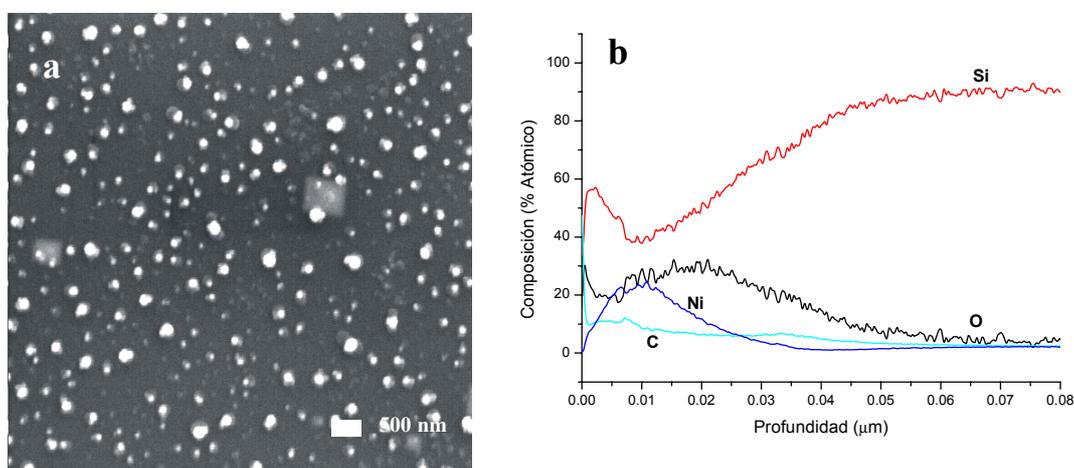


Fig.14 a. Imagen SEM del sustrato después del calentamiento en  $H_2$  hasta  $950^\circ C$ ; b. Espectro GDOES de composición en las primeras capas del sustrato después del calentamiento en  $H_2$ .

En el espectro GDOES (Fig.14b), se puede observar que las diferencias, en cuanto a composición se refiere, son aún más significativas, mostrando una mayor reactividad de la región superficial que se extiende hasta un espesor de 30-40 nm. Se observa una clara acumulación de Si en la superficie mas externa (5nm), en la que la presencia de Ni es muy baja (<10%). Sin embargo, en la capa subyacente, hasta unos 20 nm, el paralelismo entre las señales del níquel y del silicio con una relación de intensidades 1:2, sugiere el inicio de la formación de  $NiSi_2$ . La generación de este tipo de siliciuro a temperaturas alrededor de  $800^\circ C$  ha sido referenciada en numerosos trabajos en la bibliografía [14-15]. De estos resultados se puede concluir que el efecto reductor del  $H_2$  facilita la difusión masiva del Si hacia la superficie, así como su

reacción con el Ni que tiende a formar siliciuros a estas temperaturas. En este caso, existe una disponibilidad menor de catalizador en la superficie lo que dificulta el proceso de crecimiento de las nanoestructuras.

Como hemos visto, el medio de calentamiento influye decisivamente en la concentración y estado del catalizador sobre la superficie más externa del sustrato. Los resultados indican que en las muestras calentadas en N<sub>2</sub> o Ar el níquel se encuentra en los primeros nanómetros de la capa y por tanto está disponible para facilitar el crecimiento de las nanoestructuras. En cambio, cuando el calentamiento se realiza en H<sub>2</sub>, se produce una intensa interdifusión Ni-Si y como resultado el Ni se encuentra enterrado, iniciándose la formación de siliciuros [16]. La ausencia del Ni en superficie dificulta el crecimiento de las nanoestructuras a estas temperaturas [17]. Como se analizará en el siguiente capítulo, efectivamente el crecimiento posterior en el mismo medio reductor no permite la formación de nanoestructuras.

### **3.5 RESUMEN Y CONCLUSIONES**

La presencia de puntos catalíticos sobre la superficie del sustrato es imprescindible para el crecimiento de las nanoestructuras de silicio a temperaturas relativamente bajas (~1000°C). En este trabajo, los puntos de nucleación se han obtenido por calentamiento de una capa fina de níquel (5 nm) depositada por pulverización catódica (“sputtering”) sobre el sustrato de silicio. Las conclusiones más importantes del estudio de las diferentes condiciones de calentamiento estudiadas en este capítulo, se pueden resumir en los siguientes puntos:

#### **1. Calentamiento a 10<sup>-2</sup> Torr**

- Durante el calentamiento del sustrato a 950°C a presión baja (10<sup>-2</sup> Torr) se detectan intensos fenómenos de inter-difusión Ni/Si en la zona superficial del sustrato. Como resultado sólo permanece en la superficie una baja densidad de puntos de nucleación, los cuales además se oxidan durante el proceso llegando a una desactivación total.
- Otro aspecto importante a tener en cuenta es que a esta temperatura, los fenómenos de oxidación del silicio y difusión del metal hacia la intercara

dan lugar a la formación de cráteres en la superficie del sustrato durante la etapa de calentamiento. A 950°C la descomposición catalítica del SiO<sub>2</sub> en la intercara y la evolución del SiO(g) formado hacia el exterior da lugar a una pérdida masiva de silicio, que está en el origen de la formación de los cráteres que se observan en las imágenes SEM (Fig. 2) [18]. La formación de este tipo de defectos libera en dichas zonas el catalizador enterrado, aunque su actividad catalítica en la etapa posterior está condicionada por la atmósfera presente durante el proceso. Hay que señalar que la presencia de una capa barrera frena la difusión del metal a la intercara dificultando así la formación de cráteres.

- A partir de ensayos de crecimiento de nanoestructuras en diferentes condiciones ha sido posible conocer el estado del catalizador después de los diferentes tratamientos, como se muestra esquemáticamente en la figura 15:

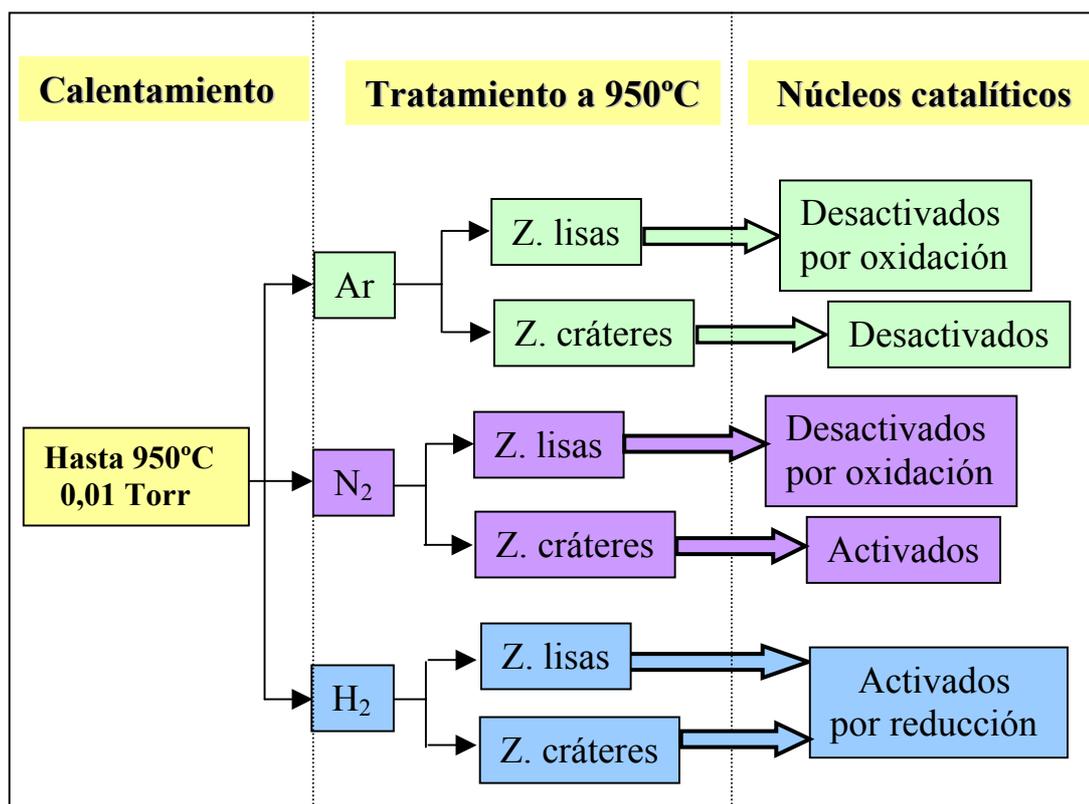


Fig.15 Esquema de los resultados obtenidos en los experimentos en los que el calentamiento se realizó a 0,01 Torr

- En atmósfera de Ar, el Ni ( tanto el residual en superficie como el emergente en los cráteres ) se encuentra totalmente desactivado

- En atmósfera de  $N_2$ , el catalizador en los cráteres se encuentra activo, permitiendo el crecimiento de nanoestructuras
- En medio  $H_2$ , se activa el catalizador en toda la superficie de la muestra, debido al efecto reductor de este gas no solo sobre el Ni oxidado sino también sobre la capa de  $SiO_2$  que entierra el Ni superficial.

Cuando se aplica un tratamiento intermedio en  $H_2$  previo al tratamiento en atmósfera de Ar, se recupera la actividad del Ni en toda la superficie, confirmando la oxidación de éste como mecanismo principal de desactivación en estas condiciones de calentamiento.

## 2. Calentamiento en atmósfera controlada (100 Torr )

Para inhibir los procesos de oxidación/desactivación del catalizador anteriormente descritos, se ha estudiado el efecto del calentamiento en una atmósfera controlada a 100 Torr. Se han utilizado tres gases diferentes, Ar,  $N_2$  e  $H_2$ , considerando que la naturaleza del medio durante la subida de temperatura juega un papel esencial en los procesos de interdifusión de los átomos presentes en el sustrato (ver fig.16) [19-20].

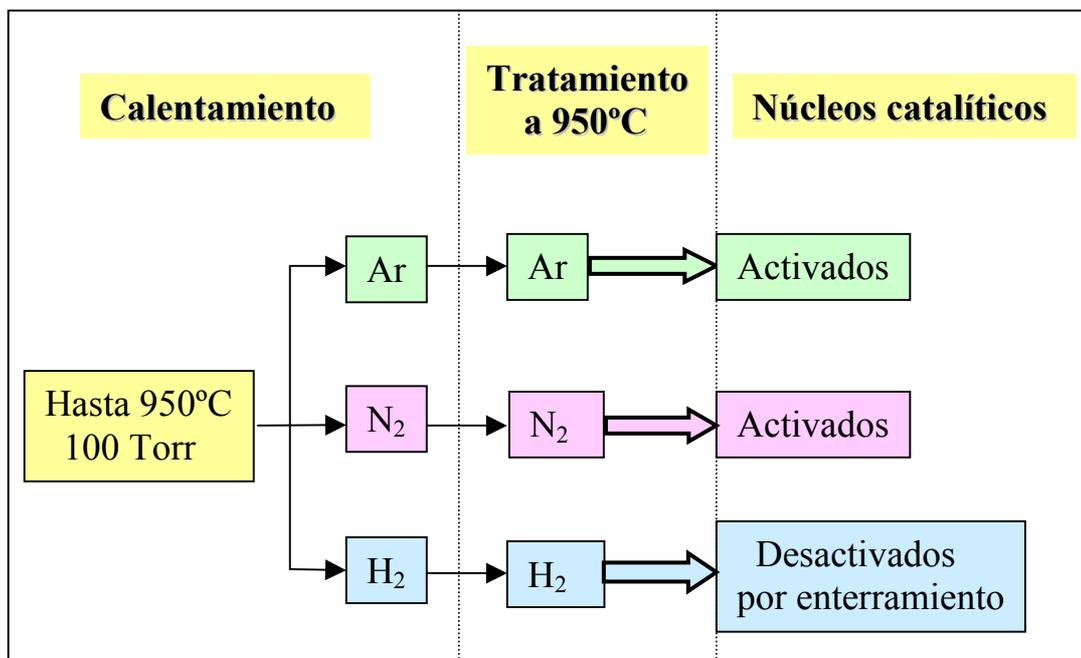


Fig.16 Esquema de los resultados obtenidos en los experimentos en los que el calentamiento se realizó a 100 Torr

- En atmósfera de Ar ó N<sub>2</sub> la superficie más externa del sistema (10nm) se mantiene enriquecida en Ni (60 y 50% respectivamente) aunque aún se detecta un cierto grado de oxidación del sustrato. En cualquier caso, ensayos preliminares de crecimiento en los mismos gases mostraron que estas condiciones resultan adecuadas para la formación de nanoestructuras.
- El calentamiento en atmósfera de H<sub>2</sub> favorece los fenómenos de inter-difusión Ni-Si dando lugar a la acumulación de una capa superficial fuertemente enriquecida en silicio y el enterramiento del níquel en una capa subyacente de siliciuro de níquel. De este modo, el sistema resulta totalmente ineficaz para la nucleación en la posterior etapa de crecimiento.

De los resultados obtenidos en este estudio previo de preparación del catalizador, se puede concluir la necesidad de un calentamiento en atmósfera de Ar ó N<sub>2</sub> a cierta presión, evitando una oxidación masiva del sustrato con el subsiguiente enterramiento del catalizador y formación de cráteres. Sin embargo, aunque el H<sub>2</sub> no resulta favorable para la preparación del sistema durante la etapa de calentamiento, hay que destacar su capacidad de reactivación del catalizador mediante la reducción de óxidos y subóxidos del níquel superficial. De este modo puede jugar un papel importante en la atmósfera de crecimiento, como veremos en la presentación de resultados del Capítulo 4.

## 3.6 REFERENCIAS

1. J. Wei, K.-Z. Li, H.-J. Li, Q.-G. Fu and L. Zhang, *Mat. Chem. and Phys.* **95**(2006) 140-144.
2. Y. C. Choi, Y. M. Shin, S. C. Lim, D. J. Bae, Y. H. Lee, B.S. Lee, D.-C.Chung, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 4898-4903
3. C. J. Lee, S. C. Lyu, Y. R. Cho, J. H. Lee and K. Ik Cho, *Chem. Phys. Lett.* **341**(2001) 245-249
4. V. I. Merkulov, D. H. Lowndes, Y. Y. Wei, and G. Eres, E. Voelkl, *Appl. Phys. Lett.* **76**(2000) 3555-3557.
5. Y. M. Shin, S. Y. Jeong, H. J. Jeong, S. J. Eum, C. W. Yang, C. Y. Park and Y. H. Lee , *J. Cryst. Growth* **271**( 2004) 81-89;
6. E. Terrado, E. Muñoz, W.K. Maser, A.M. Benito and M.T. Martínez, *Diamond and relat. Mater.* **16**(2007) 1082-1086
7. Y. Y. Wei, Gyula Eres,V. I. Merkulovand, D. H. Lowndes, *Appl. Phys. Lett.* **78**(2001) 1394-1396
8. K.-H. Lee, *J. Crystal. Growth* **281**(2005) 556-562
9. M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, and W. I. Milne, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 5308-5317
10. Y. Y. Wei, G. Eres, V. I. Merkulov, and D. H. Lowndes, *Appl. Phys. Lett.* **78**(2001) 1394-1396
11. H. Dallaporta, M. Liehr y J.E. Lewis, *Phys. Rev. B* **41**, 8 (1990), 5075-5083.
12. M. Liehr, H. Dallaporta, y J.E. Lewis, *Appl. Phys. Lett.***53** (7) 589-591.
13. R. Pretorius, J.M.Harris y M.-A. Nicolet, *Sol. Stat. Electr.* **21**(1978) 667-675.
14. H. Yang and F.F. Pinizzotto, L. Luoa et F. Namavar, *Appl.Phys.Lett.* **62**, 21(1993) 2694-2696
15. M. Tinani, A. Mueller, Y. Gao, E. A. Irene, Y. Z. Hu, and S. P. Tay *J. Vac. Sci.Techol.***B19**(2)376
16. H. Praliaud, G.A. Martin *J. Of Catalys.* **72**(1981)394-396
17. N. Topsoe, Henrik Topsoe, *J. Molecular catálisis A: Chemical* **141**(1999)95-105

18. Y. Sun, T. Enokida., H. Hagino and T. Miyasato *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol **40** (2001) Pt.2, No 9A/B L928.
19. P. L. Hansen, J.B. Wagner, et al. *Science* **295**(2002)2053-2055;
20. A. Dumesic, H. Topsoe et M. Boudart *J. of catalysis* **37**(1975)513-522

## Capítulo IV

# ***Crecimiento de nanoestructuras de silicio por CVD térmico asistido por CH<sub>4</sub>***

### 4.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos en el estudio del proceso de crecimiento de nanoestructuras de silicio en diferentes atmósferas gaseosas (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y Ar). Se trata de un proceso complejo en el que es necesario tener en cuenta el efecto de numerosos factores como por ejemplo: naturaleza y espesor de la capa de catalizador, temperatura de reacción, naturaleza y presión de los gases portadores, naturaleza y concentración del gas precursor, etc. Por este motivo, se ha realizado un estudio sistemático de la influencia de cada una de las variables que puede afectar al sistema. Como se muestra en el último apartado del capítulo, a pesar de su complejidad el análisis de los resultados obtenidos se ha podido ajustar a un mecanismo relativamente sencillo para explicar el crecimiento de los diferentes tipos de nanoestructuras formadas.

### 4.2 CRECIMIENTO DE NANOESTRUCTURAS EN DIFERENTES MEDIOS GASEOSOS

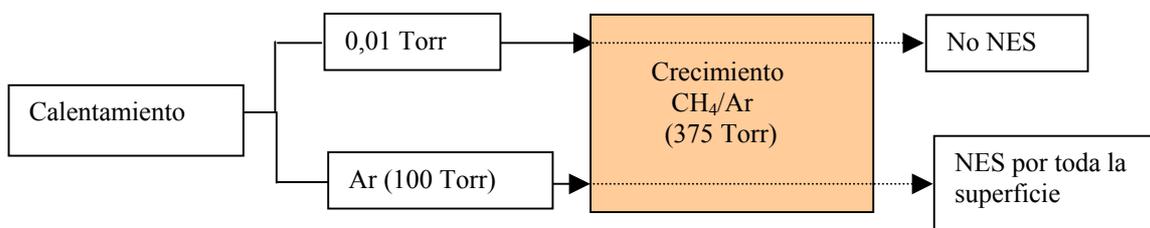
Después del estudio de la etapa previa de calentamiento en diferentes condiciones (cap.3), se ha realizado el estudio de la influencia del medio gaseoso en la etapa de

crecimiento, analizando concretamente su efecto sobre la naturaleza y densidad de las nanoestructuras crecidas.

Antes de empezar a describir los resultados obtenidos, es importante señalar que en experimentos preliminares se detectó que para conseguir el crecimiento de las nanoestructuras (NEs) es necesario renovar la atmósfera gaseosa después del calentamiento de los substratos y antes de introducir el metano ( $\text{CH}_4$ ). Una vez alcanzada la estabilización de la presión y la temperatura, se introducen 5 sccm de  $\text{CH}_4$  en el sistema durante 10 min.

#### 4.2.1 Crecimiento de nanoestructuras en Ar

En el capítulo anterior (apartado 3.3.2), se ha mostrado que cuando el calentamiento del substrato a  $950^\circ\text{C}$  tiene lugar a 0,01 Torr y posteriormente se aplica un tratamiento a 375 Torr en Ar previo a la etapa de depósito, no se consigue la formación de nanoestructuras (ver siguiente esquema). En este caso, la mayor parte del Ni superficial difunde hacia el interior del substrato y la baja concentración que queda en superficie se encuentra oxidada/desactivada. Además, durante el calentamiento a 0,01 Torr se produce la formación de cráteres en cuyas paredes se detectan puntos de Ni recubiertos de carbono y por tanto también inutilizados como puntos de nucleación.



En cambio, los resultados son muy diferentes cuando el calentamiento se realiza en atmósfera de Ar (ver esquema). Como también se mencionó en el capítulo anterior (Cap.3, apartado 3.4.1) en estas muestras, el Ni permanece en la superficie y por tanto se encuentra disponible para catalizar la formación de las nanoestructuras. Las imágenes SEM y TEM así como los resultados EDX de las muestras calentadas en Ar (100 Torr) y posteriormente sometidas a la etapa de crecimiento también en Ar a 375 Torr se presentan en la Fig.1. En la imagen SEM (fig 1.a) se observa una alta densidad de nanoestructuras que recubren homogéneamente toda la superficie de la muestra, coincidiendo con la presencia de una alta concentración de níquel en la superficie (Cap.3, fig.12 en apartado 3.4.1). Son estructuras

desordenadas de silicio y oxígeno (EDX, fig 1.c), que presentan trazo curvado, longitud de varias micras y diámetro medio de 50 nm (TEM, fig 1.b). Estas estructuras de naturaleza amorfa, se conocen en la bibliografía como “nanohilos de óxido de silicio”[1,2].

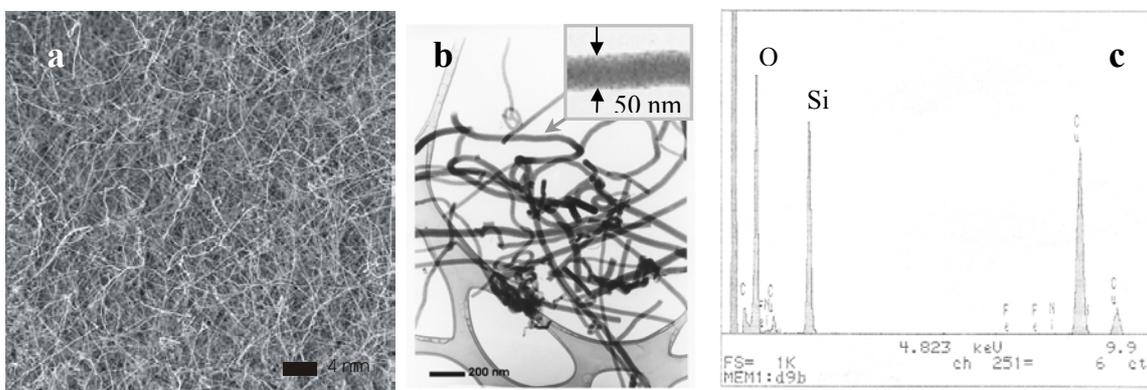


Fig.1 Imagen de las nanoestructuras obtenidas tras el proceso de crecimiento en CH<sub>4</sub>/Ar. Fig. 1a) Imagen SEM, fig. 1b) imagen TEM y fig. 1c) análisis EDS de las estructuras.

Como se ha visto previamente por GDOES (fig.12c en 3.4.1), en la superficie de las muestras calentadas en Ar, además de Ni, existe un alto contenido de oxígeno (~30%) y silicio(~10%). Las medidas IR del sustrato después del calentamiento (no mostradas) confirman la presencia de SiO<sub>2</sub>, probablemente formado por exposición a la atmósfera tras el depósito de la capa de catalizador, o bien por el oxígeno residual en el sistema. El SiO<sub>2</sub> presente en la superficie puede reaccionar con el carbono (Ct) procedente de la descomposición térmica del CH<sub>4</sub> según la siguiente reacción[3-4]:



La especie SiO gaseosa puede seguir reaccionando con el carbono, procedente de la descomposición catalítica (Cc) del CH<sub>4</sub>, sobre la superficie de la partícula de catalizador en presencia de oxígeno residual, según la reacción:



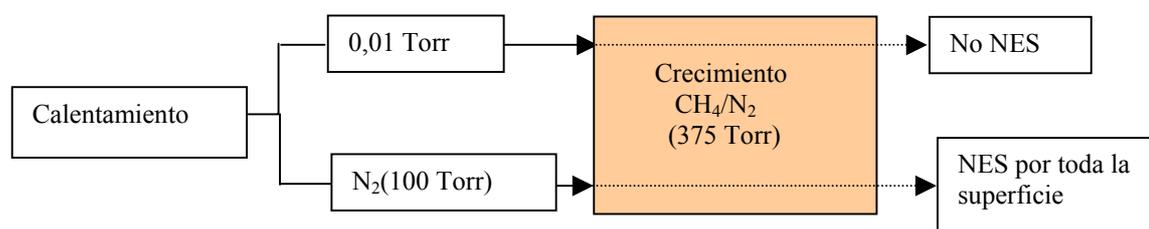
donde hay que señalar la acción reductora del carbono que consume parte del oxígeno disponible. Como resultado se produce la formación de nanohilos de óxido de silicio siguiendo un mecanismo del tipo V-L-S (Vapor-Líquido-Sólido). La participación activa de la especie gaseosa SiO en el proceso de formación de los nanohilos de óxido de silicio (NWs) se ha confirmado mediante la utilización simultánea de sustratos de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En

este caso crecen también nanohilos de  $\text{SiO}_2$ , en los que el suministro de átomos de silicio tiene que ser necesariamente a través de las especies gaseosas  $\text{SiO}$  procedentes de los substratos Ni/Si.

En la actualidad, existe aún una gran controversia respecto al mecanismo de crecimiento de los nanohilos, que algunos autores han llegado a obtener incluso sin la utilización de catalizador, en cuyo caso son necesarias temperaturas elevadas ( $>1200^\circ\text{C}$ ) además de la presencia de partículas de Si y/o  $\text{SiO}_2$  que actúen como puntos de nucleación[5-6]. Los resultados obtenidos en este trabajo, en presencia de catalizador, se ajustan al modelo V-L-S propuesto por Wagner en 1964 [7] y confirmado posteriormente mediante observaciones realizadas in-situ por Y.Wu y P.Yang [8]. En este modelo, la presencia de una aleación eutéctica en forma de gota líquida actúa como sitio preferente de reacción de la fase gaseosa. En nuestro caso, la especie  $\text{SiO}(\text{g})$  suministra los átomos de Si requeridos para el crecimiento del nanohilo (reacción 2) y éste empieza a formarse por reacción sobre la superficie de la gota.

#### 4.2.2 Crecimiento de nanoestructuras en $\text{N}_2$

En el caso del crecimiento en  $\text{N}_2$  (375Torr), en las muestras calentadas a 0.01 Torr, se observa únicamente formación de nanoestructuras en el interior y bordes de los cráteres (ver sección 3.3.3 y esquema), que es precisamente donde se detecta una mayor acumulación de Ni.



Por el contrario, en substratos calentados en  $\text{N}_2$  (100 Torr) se detectan nanoestructuras por toda la superficie de la muestra, como también se indica en el esquema anterior. En el espectro infrarrojo de esta muestra (fig. 2) se observan tres bandas de alta intensidad: dos de ellas a  $600$  y  $1080\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración Si-Si y a la tensión de vibración del enlace Si-O respectivamente. La tercer pico situado a  $798\text{cm}^{-1}$ , está

asociado a la vibración del enlace Si-C [9-10] y los bajos valores de su anchura a mitad de altura sugieren la presencia de SiC cristalino.

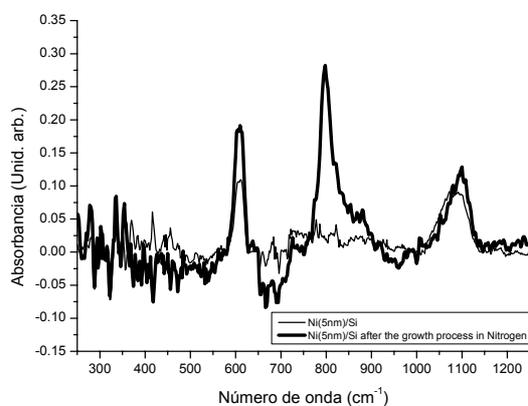


Fig.2. IR después del calentamiento en  $N_2$  y el crecimiento en 375 Torr de  $N_2$  y 10 sccm de  $CH_4$  a  $950^\circ C$ .

Tanto en estas muestras como en las calentadas a 0.01 Torr se detecta por TEM (figura 3), dos tipos de estructuras de diferente naturaleza. Por una parte, se detectan nanoestructuras cuyo análisis por EDS muestra que efectivamente son nanohilos de óxido de silicio (ver fig. 3a y b), similares a los obtenidos en Ar. Por otra parte, también se observan algunas estructuras (fig. 3c), en las que es posible distinguir dos zonas bien diferenciadas: un núcleo interno y una capa externa.

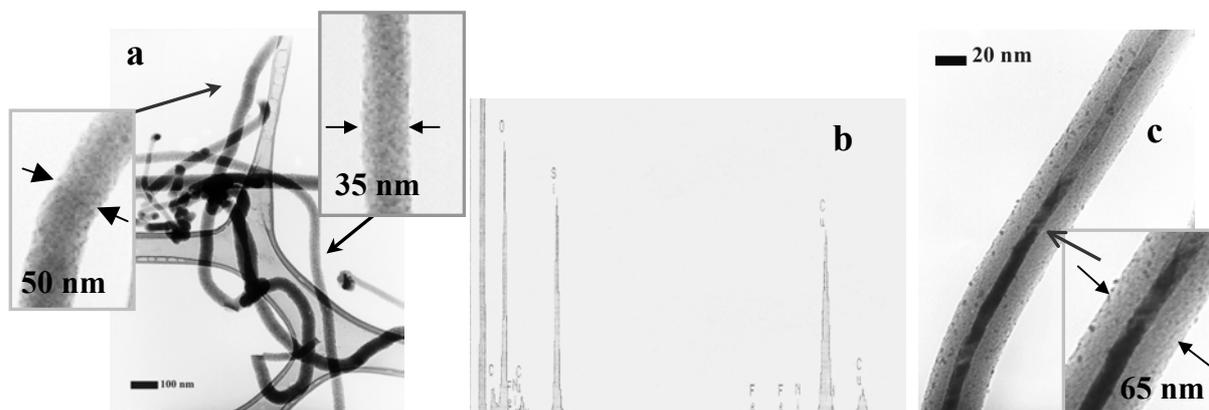


Fig.3. Análisis de las estructuras obtenidas tras realizar el calentamiento en  $N_2$  y el crecimiento en 375 Torr de  $N_2$  y 10 sccm de  $CH_4$  a  $950^\circ C$ . Fig. 3a) Imagen TEM y 3b) EDS de los nanohilos de  $SiO_x$ ; 3c) Imagen TEM de un nanocable  $SiC/SiO_x$ .

Según los resultados del análisis de la composición de estas estructuras, la capa externa es de óxido de silicio, mientras que el núcleo interno está constituido por carburo de silicio cristalino. Estas estructuras son conocidas como nanocables  $SiC/SiO_x$ . Además de los

nanohilos SiOx (NWs) y nanocables SiC/SiOx (NCs) formados en estas condiciones, se han detectado también por SEM (fig.4a) otro tipo de nanoestructuras de diferente morfología, partículas esféricas de tamaño alrededor de 200-300 nm dispersas sobre la superficie. Estas esferas se encuentran también en las paredes del reactor y formando agregados de formas singulares sobre el sustrato, como se puede ver en la imagen SEM tomada girando la muestra 90° (figs.4b y 4c). Las esferas son macizas y amorfas y están constituidas fundamentalmente por carbono (TEM y EDS). En la literatura se les conoce como nanoesferas de carbono y son habitualmente relacionadas con la producción de carbono amorfo en fase gaseosa.

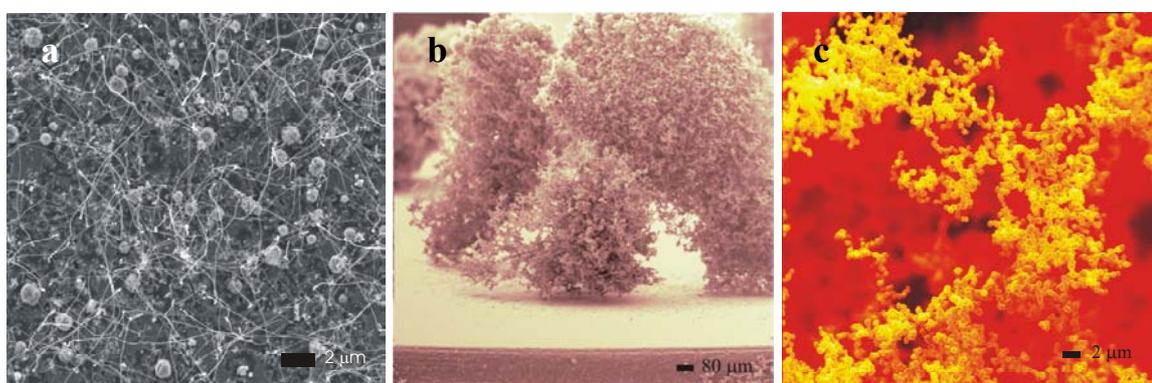


Fig.4. Imagen SEM de las nanoestructuras obtenidas tras realizar el calentamiento en N<sub>2</sub> y el crecimiento en 375 Torr de N<sub>2</sub> y 10 sccm de CH<sub>4</sub> a 950°C. Fig4a) Imagen SEM de la superficie; 4b) Agregados de esferas de carbono sobre la superficie y 4c) Detalle de los agregados.

En la figura 5 se muestra un resumen comparativo del diámetro de los nanocables y del núcleo interno (SiC) obtenidos en el mismo proceso de crecimiento después del calentamiento a baja (0,01 Torr) y a alta (100 Torr) presión de N<sub>2</sub>. En la figura se observa que aunque el diámetro del núcleo interno de SiC es similar en ambas condiciones (5-25 nm), la cubierta externa de SiOx resulta ser considerablemente más gruesa cuando el calentamiento se realiza a baja presión. Este resultado se ha asociado a un mayor contenido de oxígeno en las muestras calentadas a 0,01 Torr, lo que favorece la formación de mayor cantidad de cubierta de óxido de silicio amorfo. Por tanto, el contenido de oxígeno en la muestra influye por una parte en la actividad de las islas pero además afecta al proceso de crecimiento.

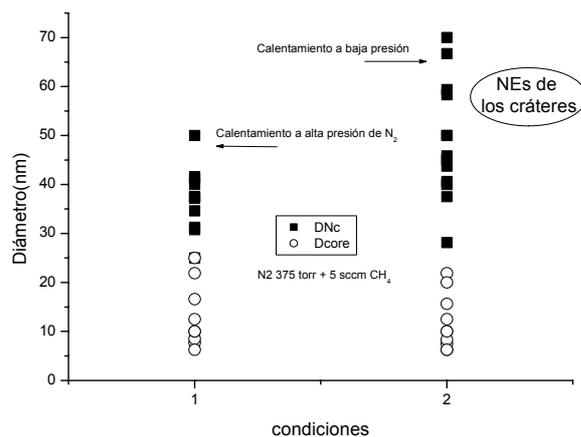


Fig.5 Distribución de diámetros de los nanocables obtenidos en N<sub>2</sub> (375 Torr)/CH<sub>4</sub>(5sccm, 5min) a 950°C tras calentar en 100 Torr de N<sub>2</sub> (condiciones 1) y a 0,01 Torr (condiciones 2).

Las diferencias observadas entre los procesos realizados en argón y en nitrógeno se pueden resumir en:

- En el caso del calentamiento a baja presión (0.01 Torr), que supone la presencia de cráteres sobre la superficie del sustrato, sólo se consigue el crecimiento de NEs en el interior de los cráteres cuando el proceso se realiza en atmósfera de N<sub>2</sub>.
- Sin embargo cuando se realiza el calentamiento a 100 Torr, en ambos medios crecen nanoestructuras, aunque con una densidad cuatro veces inferior en atmósfera nitrógeno.
- En los procesos con Ar se forman únicamente nanohilos de óxido de silicio, mientras que en medio nitrógeno para los dos tipos diferentes de calentamiento crecen siempre mezclas de nanohilos y nanocables.

Por tanto, resulta evidente que existen diferencias apreciables entre la participación de ambos gases en el proceso de crecimiento. Aunque en principio, ambos gases pueden considerarse inertes, sin embargo a la temperatura de los experimentos (950°C) se ha detectado un cierto grado de interacción del nitrógeno con el sustrato que finalmente conduce al crecimiento de las nanoestructuras. De acuerdo con la bibliografía, en condiciones experimentales similares a las de este trabajo, se ha detectado la quimisorción de moléculas de nitrógeno sobre partículas metálicas (Ni), que puede alterar el entorno próximo de los sitios de nucleación de las nanoestructuras. Posiblemente, la interacción N<sub>2</sub>-Ni reduce la posible oxidación/desactivación de algunos puntos catalíticos, permitiendo el

crecimiento. Por otra parte, el hecho de que en el caso del nitrógeno se formen, además de los nanohilos que crecen en el Ar, los nanocables (menor relación O/Si) sugiere una menor concentración de oxígeno en las proximidades de los puntos donde se inicia la formación del nanocable respecto a la correspondiente a los puntos donde crecen los nanohilos.

#### 4.2.3 Crecimiento de nanoestructuras en $H_2$

Como se muestra en la imagen SEM de la figura 6b, después del calentamiento a baja presión (0.01 Torr) y posterior crecimiento en  $H_2$  se forman nanoestructuras por toda la superficie, tanto en los cráteres como en las zonas lisas, aunque con muy baja densidad. En el capítulo 3 (apartado 3.3.1), como se discutió durante el calentamiento del substrato a 0.01 Torr se produce la difusión de los átomos de Ni hacia el interior de éste, lo que da lugar a una muy baja concentración en la región superficial, que además se encuentra oxidado /desactivado. La acción reductora del  $H_2$  produce la reactivación de las partículas que pueden actuar de nuevo como puntos de nucleación de las nanoestructuras.

Las imágenes TEM de las nanoestructuras formadas (fig. 6c) muestran que son nanocables ( $SiC/a:SiO_x$ ) de diámetro externo en el rango de 20-55 nm e interno 10-30 nm, similares a los previamente obtenidos en los experimentos realizados en nitrógeno.

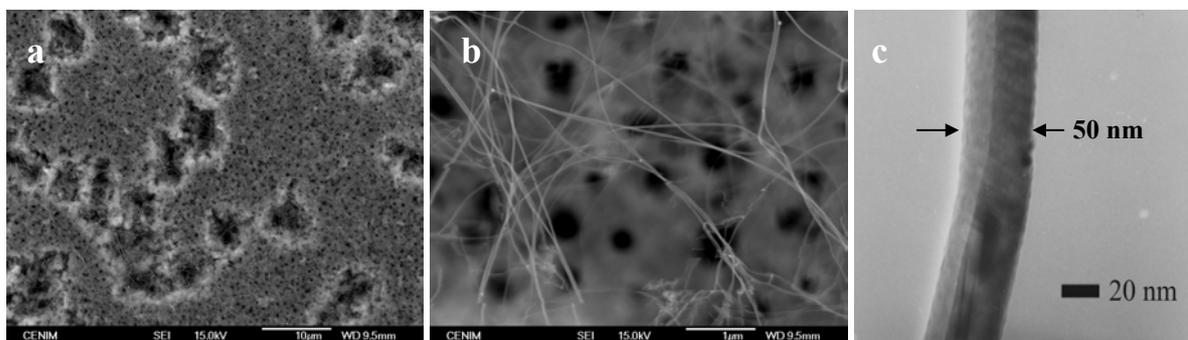


Fig.6 a y b) Imágenes SEM (con diferente magnificación) de la superficie después del calentamiento a 0.01 Torr y crecimiento en  $H_2$  (375 Torr)/ $CH_4$ (5sccm, 5min)a 950°C en muestras Ni/Si; c) Imagen TEM.

Sin embargo, ¿qué sucede cuando el calentamiento y la etapa de depósito se realizan en atmósfera de  $H_2$ ? En estas muestras, tras la correspondiente etapa de crecimiento no se

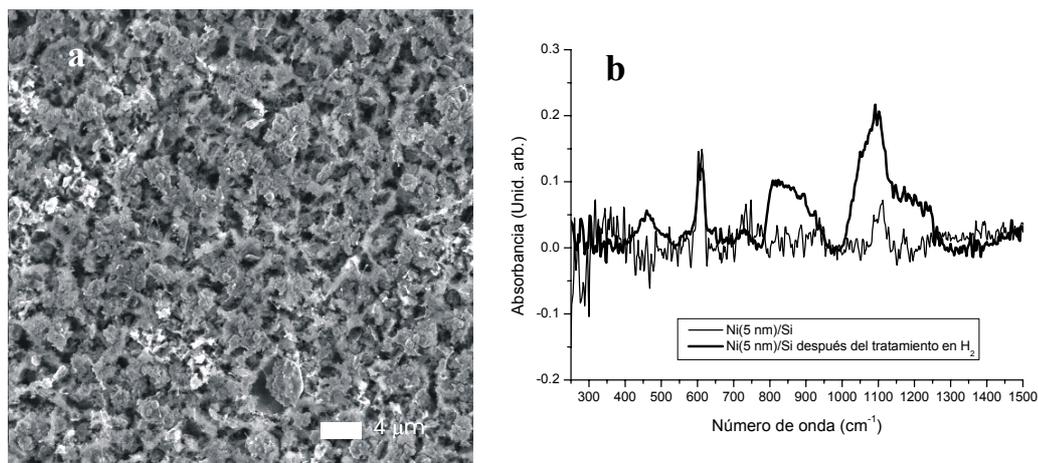


Fig.7 a Imagen SEM de la superficie tras calentar en H<sub>2</sub> y crecimiento en 375 Torr de H<sub>2</sub> y 10 sccm de CH<sub>4</sub> a 950°C. Fig.7b) IR correspondiente.

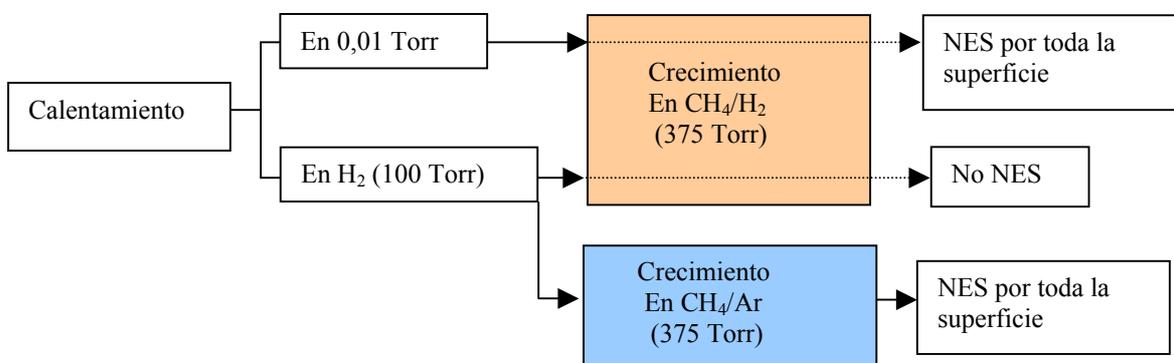
detecta la presencia de nanoestructuras, como se puede apreciar en la imagen SEM (fig.7a). El espectro IR de la muestra (fig.7b) después de la etapa de crecimiento presenta fundamentalmente los picos asignados al óxido de silicio: TO (Transverse Optical) a 1080 cm<sup>-1</sup> y LO (Longitudinal Optical) a 1200-1300 cm<sup>-1</sup>[11]. También se puede apreciar la presencia de una banda ancha a 798cm<sup>-1</sup> que indica la formación de SiC amorfo o policristalino[7-8]. Por otra parte, el análisis cuantitativo por GDOES muestra que, en este caso, el contenido de oxígeno se reduce a la mitad, mientras que, como se aprecia en la tabla 1, la intensidad de la banda IR del óxido de silicio (1080 cm<sup>-1</sup>) en estas muestras es aproximadamente el doble que la observada en los casos de calentamiento en Ar y N<sub>2</sub>. Estos resultados parecen indicar importantes diferencias en la distribución del oxígeno en los dos grupos de muestras: en las tratadas en H<sub>2</sub>, el menor contenido de oxígeno se encuentra preferentemente formando enlaces Si-O, posiblemente debido a la oxidación posterior del Si en la etapa de enfriamiento, mientras que en las tratadas en N<sub>2</sub> y Ar una proporción importante esta unida al Ni, dificultándose así la formación de siliciuros.

Gas	I <sub>SiO/Si</sub>	Señal Oxígeno GDOES
Ar	2,10	1,01
N <sub>2</sub>	2,82	1,12
H <sub>2</sub>	5,42	0,67

**Tabla 1:** Intensidad normalizada de la banda IR (1080 cm<sup>-1</sup>) e integral de la señal GDOES de oxígeno en muestras tratadas en diferentes atmósferas.

El hecho de que en estas condiciones de calentamiento y crecimiento en  $H_2$  no se detecte la formación de nanoestructuras puede ser debido al bajo contenido de níquel disponible en la superficie para nuclear las nanoestructuras. Resultados previos (sección 3.4.3) muestran que cuando el calentamiento se realiza en  $H_2$  la mayor parte del Ni se encuentra enterrado bajo una capa superficial de Si formando siliciuro de Ni.

Además, hay que tener en cuenta la disminución de  $SiO_2$  superficial asociado a la acción reductora de la atmósfera de hidrógeno durante todo el tratamiento. Estas condiciones dificultan la formación de las especies SiO (por reducción carbotérmica del óxido de silicio), que resultan imprescindibles para el proceso de crecimiento.



Sin embargo, si después del calentamiento en  $H_2$  se sustituye éste por Ar durante la etapa de crecimiento, (ver esquema anterior), se observan cambios drásticos en el comportamiento del sistema. Como se puede ver en la figura 8a, en estas condiciones se

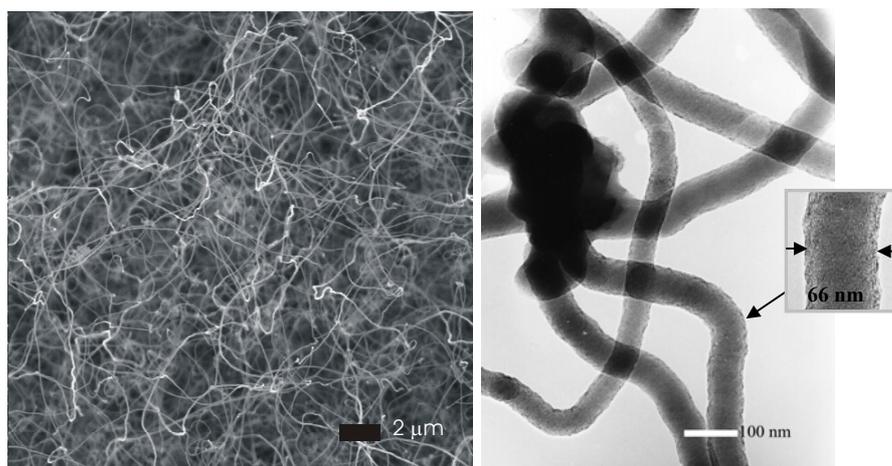


Fig 8. a)Imagen SEM y b) TEM de nanohilos de óxido de silicio

observa la formación de múltiples nanoestructuras de largo trazo (10-20 micras) distribuidas por toda la superficie que, de acuerdo con las imágenes TEM (Fig. 8b) y análisis EDS son identificadas como nanohilos de óxido de silicio. Después del calentamiento en  $H_2$  el Ni se encuentra mayoritariamente enterrado bajo una capa superficial de silicio ( apartado 3.4.3 ), Los resultados obtenidos pueden ser interpretados considerando que, en atmósfera de Ar, el oxígeno residual promueve la formación de  $SiO$  a expensas del silicio superficial, permitiendo al mismo tiempo la disponibilidad del Ni necesario para el inicio de la nucleación de los nanohilos detectados. Un fenómeno similar fue observado por el grupo de J.T. Mayer de la Universidad de New Jersey [12]. En este trabajo estudiaron la difusión de Ni (capa de 10 Å) con la temperatura sobre substratos  $SiO_2/Si$ . Comprobaron que al aumentar la temperatura entre 700 y 1000K, la intensidad de la señal XPS del Ni disminuye a causa de la difusión en el bulk . Sin embargo, por encima de esta temperatura la señal del Ni se hace más intensa. Este fenómeno se justificó por la desorción de  $SiO$  (g) que deja de nuevo al descubierto al Ni enterrado en el sustrato.

Los resultados descritos anteriormente, indican la conveniencia del estudio del comportamiento del sistema combinando diferentes atmósferas gaseosas en la etapa de calentamiento y de crecimiento, considerándose de especial interés el estudio del sistema argon-hidrógeno.

#### **4.3.-CRECIMIENTO DE NANOCABLES ( $SiC/SiO_x$ ) EN PROCESOS COMBINADOS Ar/ $H_2$**

En los procesos estudiados hasta ahora se han obtenido dos tipos de nanoestructuras diferentes, por un lado los nanohilos de óxido de silicio de naturaleza amorfa y por otro los nanocables de  $SiC/SiO_x$  con núcleo de  $SiC$  cristalino. Estos últimos tienen un gran interés ya que presentan las características tanto de nanohilos como de nanotubos en la dirección axial y constituyen en la dirección radial una heterounión semiconductor/aislante. Además, las excelentes propiedades mecánicas del  $SiC$  así como su resistencia a las altas temperaturas sugieren que los nanohilos de  $SiC$  pueden ser utilizados en el desarrollo de nuevos sistemas nanoelectrónicos.

Aunque hay varios trabajos en los que se describe la síntesis de estos materiales a alta temperatura (alrededor de 1400°C) [13-14] normalmente se obtienen mezclas de

nanocables y nanohilos. Por esta razón es importante el control preciso del proceso de crecimiento para conseguir de forma selectiva una única estructura. En los apartados siguientes nos centraremos en sus condiciones de formación, así como en las variables que influyen en su mecanismo de crecimiento.

Como se vio en el capítulo anterior (apartado 3.4.1), cuando el calentamiento se produce en Ar, un alto contenido de Ni (~60%) permanece en la región superficial del substrato, resultando las condiciones más favorables para el crecimiento de nanoestructuras. Por otra parte hemos visto en el apartado anterior que el crecimiento en el mismo medio (Ar) da lugar exclusivamente al crecimiento de nanohilos de  $\text{SiO}_x$ . Con el fin de moderar la concentración de oxígeno en la etapa de crecimiento, que resultados previos sugieren más favorable para la formación de nanocables ( $\text{SiC/SiO}_x$ ), nos planteamos la utilización de un medio reductor ( $\text{H}_2$ ) durante esta etapa. En la figura 9 se muestran los resultados obtenidos en un experimento de estas características, con un calentamiento estándar en Ar (100 Torr /  $950^\circ\text{C}$ ) y crecimiento en atmósfera de  $\text{H}_2$  (375 Torr y 5 sccm de  $\text{CH}_4$  durante 10 min). En la imagen SEM de la superficie de la muestra (fig 9a) se puede observar la formación de nanoestructuras con longitudes de varias decenas de micras. El análisis por TEM de las nanoestructuras muestra que en estas condiciones sólo se forman nanocables  $\text{SiC/SiO}_x$  ( figs. 9 b y c ). El mapping composicional de la muestra se recoge en la figura10 mostrando

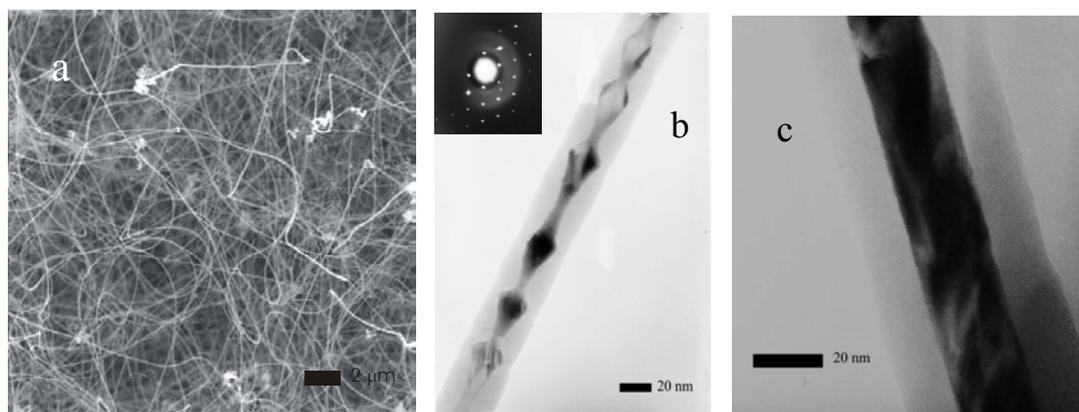


Fig.9 SEM (a) and TEM (b,c) images of nanostructures grown in Ar/ $\text{H}_2$ / $\text{CH}_4$ .

de forma clara la localización del carbono y del oxígeno únicamente en el núcleo y en la cubierta externa respectivamente, mientras que el Si se encuentra formando parte de toda la estructura. El patrón de difracción electrónica obtenido (fig. 9.b) permite identificar el núcleo cristalino, que corresponde a la fase  $\beta$ -SiC.

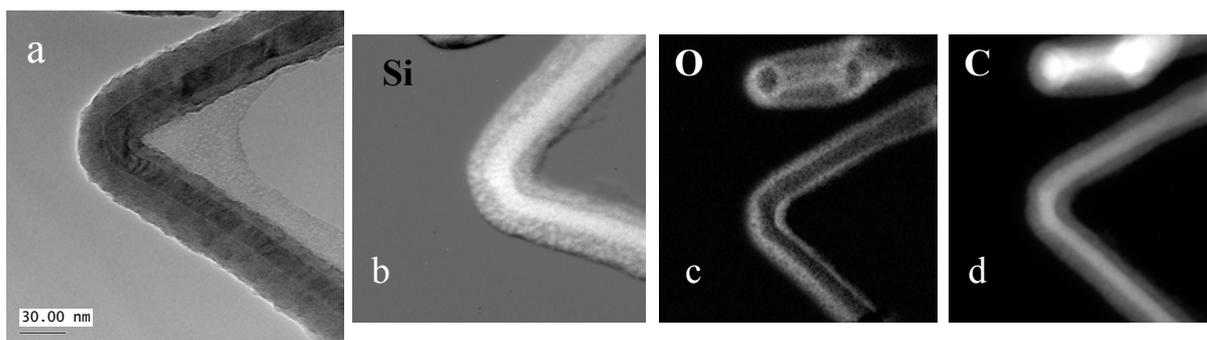
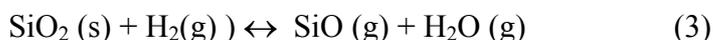
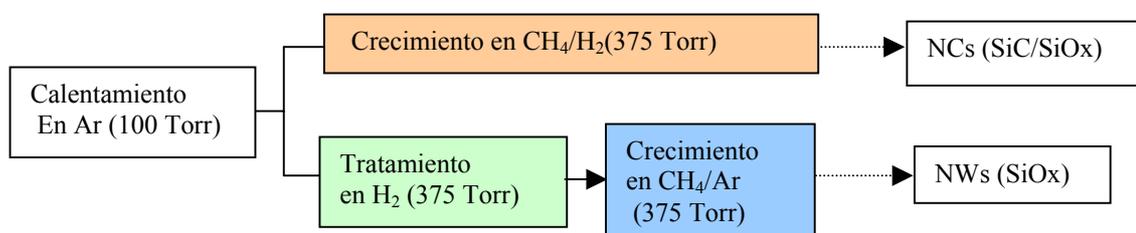


Fig.10 a)Imagen TEM de un nanocable; b), c) y d) Distribución de Si, O y C en la estructura.

Una cuestión interesante que se plantea a la vista de estos resultados es el papel que ejerce el hidrógeno durante el proceso. Su acción reductora parece ser determinante en la formación de este tipo de nanoestructuras, aunque aún no está totalmente establecido cómo interviene en el mecanismo de crecimiento. Por una parte, la atmósfera de hidrógeno puede actuar reduciendo el Ni y activando los sitios de nucleación, y por tanto favoreciendo la reacción entre el C y el SiO para dar lugar al SiC del núcleo de las nanoestructuras. Y además, por su propiedades reductoras también afectará a la concentración de SiO, que se forma a partir del SiO<sub>2</sub> superficial según la reacción[15]:



Para discernir entre ambos efectos, se realizaron nuevos experimentos en los que entre el calentamiento estándar (en 100 Torr de Ar) y el crecimiento en Ar (a 375 Torr y 5 sccm de CH<sub>4</sub>) se aplicó durante unos minutos un tratamiento intermedio en H<sub>2</sub> (375 Torr)(ver esquema adjunto).



Los resultados obtenidos se presentan en la figura 11. Las medidas SEM (Fig11a) muestran de nuevo toda la superficie cubierta de nanoestructuras largas dispuestas de forma

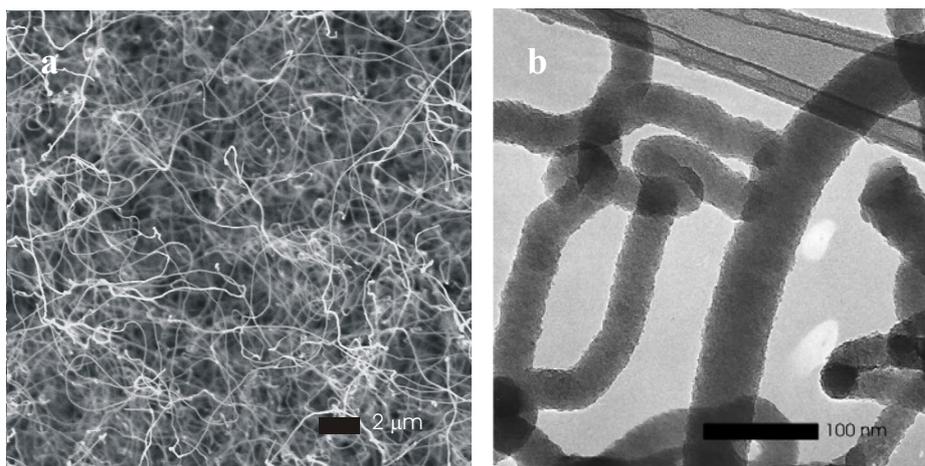
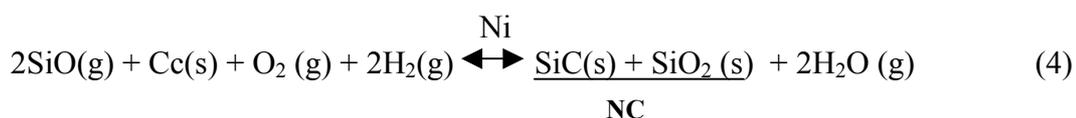


Fig.11 SEM (a) y TEM (b) imágenes de nanoestructuras crecidas en Ar/H<sub>2</sub>/Ar/CH<sub>4</sub>

desordenada. Sin embargo, las medidas TEM (Fig.11b) revelan que la naturaleza de estas estructuras es distinta de las anteriores: se trata de nanohilos de óxido de silicio, similares por otra parte a los obtenidos en el sistema Ar-Ar (apartado 4.2.1). Estos resultados nos permiten concluir que, además de la posible activación inicial ejercida sobre los núcleos catalíticos, el H<sub>2</sub> desempeña un papel determinante regulando la acción del oxígeno durante la etapa de crecimiento de los nanocables. Por tanto, en presencia de H<sub>2</sub>, el proceso que da lugar a la formación de los nanohilos de SiO<sub>2</sub> (reacción 2), evolucionará de forma diferente, siguiendo una reacción del tipo:



Una reacción similar para la formación de los nanocables SiC/SiO<sub>2</sub> fue anteriormente propuesta por Y.Zhang y colaboradores[16Y. Zhang, K. Suenaga, C. Colliex, S. Iijima, Science 281(1998)973-975]. En estas condiciones, la acción reductora del hidrógeno en el entorno de los núcleos catalíticos limita la oxidación tanto de las especies SiO como C permitiendo la reacción expresada en la ec.(4) para dar lugar a la estructura del nanocable SiC/SiO<sub>x</sub>. En este caso el carácter reductor del carbono en la isla resulta prácticamente despreciable frente a la acción reductora de la molécula de hidrógeno.

En los siguientes apartados se desarrollará el estudio de diferentes variables, como presión y temperatura y su influencia en la reacción de formación de los nanocables, con el

fin de definir las condiciones experimentales en las que pueden ser obtenidas de forma selectiva este tipo de nanoestructuras.

#### 4.3.1.-Efecto de la presión de hidrógeno

Para estudiar el efecto de la presión de  $H_2$  se realizaron nuevos experimentos de calentamiento en Ar y crecimiento a tres presiones diferentes de  $H_2$  (200, 500 y 600 Torr). Los resultados obtenidos se resumen en la figura 12.

Después del crecimiento en  $H_2$  a 200 Torr, la imagen SEM muestra una superficie sin ningún tipo de nanoestructuras (fig.12a). Resultados similares se obtuvieron en atmósfera de Ar a 200 Torr, lo que sugiere la necesidad de un umbral mínimo de presión del medio de reacción para que se produzca la nucleación. En cambio, cuando el tratamiento se realiza a 375, 500 y 600 Torr de  $H_2$  se obtiene una alta densidad de nanoestructuras homogéneamente distribuidas por toda la superficie (fig.12 b-d)

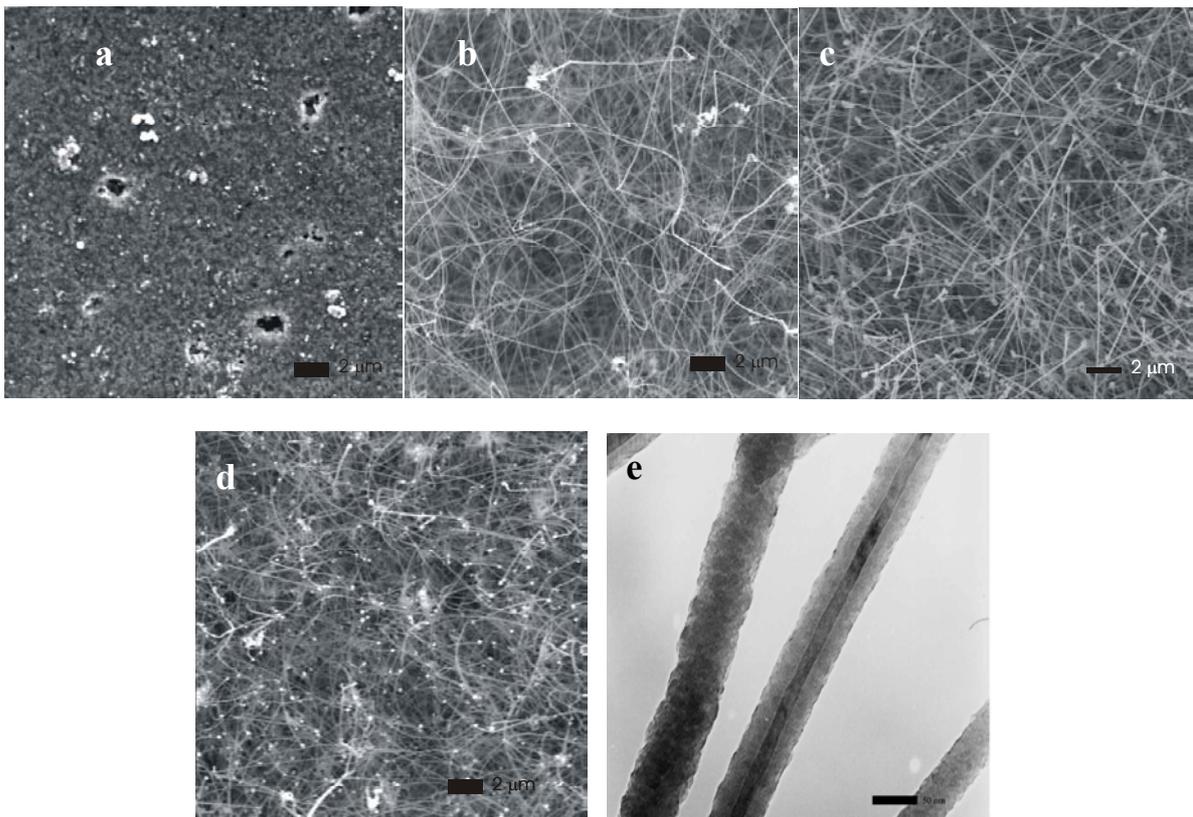
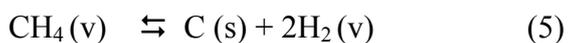


Fig.12 Imágenes SEM de la superficie después del proceso de crecimiento (a) en  $Ar/H_2(200 \text{ Torr})/CH_4$  y (b)  $Ar/H_2(375 \text{ Torr})/CH_4$ ; (c)  $Ar/H_2(500 \text{ Torr})/CH_4$ ; d)  $Ar/H_2(600 \text{ Torr})/CH_4$ ; e) Imagen TEM de nanocables  $SiC/SiO_x$  obtenidos en 600 Torr de hidrógeno.

Si comparamos las imágenes SEM de la superficie a 375 y 500 Torr, se observa que la longitud de las nanoestructuras crecidas a 375 Torr es considerablemente superior a la de las nanoestructuras obtenidas a 500 Torr para un mismo tiempo de crecimiento. Por otra parte, las medidas TEM determinaron que en ambos experimentos las nanoestructuras crecidas son nanocables SiC/SiOx. Por tanto, tratándose de nanoestructuras de la misma naturaleza crecidas en el mismo tiempo de reacción (10 min), se puede afirmar que la velocidad de formación de los nanocables disminuye al aumentar la presión de hidrógeno. Las reacciones básicas que proporcionan las especies activas (C y SiO) para el crecimiento de las nanoestructuras durante los experimentos en H<sub>2</sub> son las siguientes:



Entre ellas, la reducción del SiO<sub>2</sub> por H<sub>2</sub> (reacción (3)) resulta fundamental en el crecimiento de los nanocables [17]. El aumento de la presión de hidrógeno, según las leyes de equilibrio químico, produce el desplazamiento del equilibrio (5) inhibiendo la descomposición del CH<sub>4</sub>, disminuyendo así la concentración de carbono disponible. Como consecuencia afecta también a la formación de SiO a través de la reacción (1) aunque este efecto se ve compensado por el desplazamiento de la reacción (3) de reducción del SiO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>. Finalmente, la menor disponibilidad del carbono a 500 Torr justifica la ralentización del mecanismo de crecimiento de los NCs y como resultado, las nanoestructuras que se forman son más cortas.

Si la presión de H<sub>2</sub> continúa aumentando hasta 600 Torr, los análisis TEM (Fig. 12e) muestran que se obtienen indistintamente nanohilos y nanocables de dimensiones similares (20-40 nm de diámetro y ~6 μm de longitud). La disminución progresiva de la especie C en los núcleos catalíticos asociada al incremento en la presión de hidrógeno resultan favorables para la formación de nanohilos SiOx en estas condiciones. Además, como consecuencia de la acción reductora del hidrógeno sobre el SiO<sub>2</sub> (reacción 3) se produce un aumento de especies oxidantes (H<sub>2</sub>O), que también pueden favorecer la formación de estas estructuras.

Por tanto, los resultados analizados en este apartado nos permiten concluir que el hidrógeno ejerce un papel fundamental en el crecimiento de los nanocables, tanto actuando

sobre las islas como durante la etapa de crecimiento, y existe un rango definido de presiones de H<sub>2</sub> (375-500 Torr) en el que no se forman nanohilos de SiO<sub>2</sub> y por tanto se consigue de forma preferente la formación exclusiva de nanocables.

#### **4.3.2.- Efecto de la temperatura**

Es preciso destacar que uno de los retos de este trabajo ha sido la obtención de este tipo de material de dimensiones nanométricas a temperaturas más bajas de las que hasta ahora se encuentran recogidas en la literatura (1300-1400°C)[13-14]. Para estudiar la influencia de la temperatura se realizaron una serie de experimentos en el rango de 800-950°C, manteniendo constantes el resto de las variables. Se han seleccionado las condiciones que dan lugar exclusivamente a la formación de nanocables a 950°C, esto es: calentamiento en Ar/ crecimiento en H<sub>2</sub> 500 Torr/CH<sub>4</sub> 5 sccm (Fig.12c).

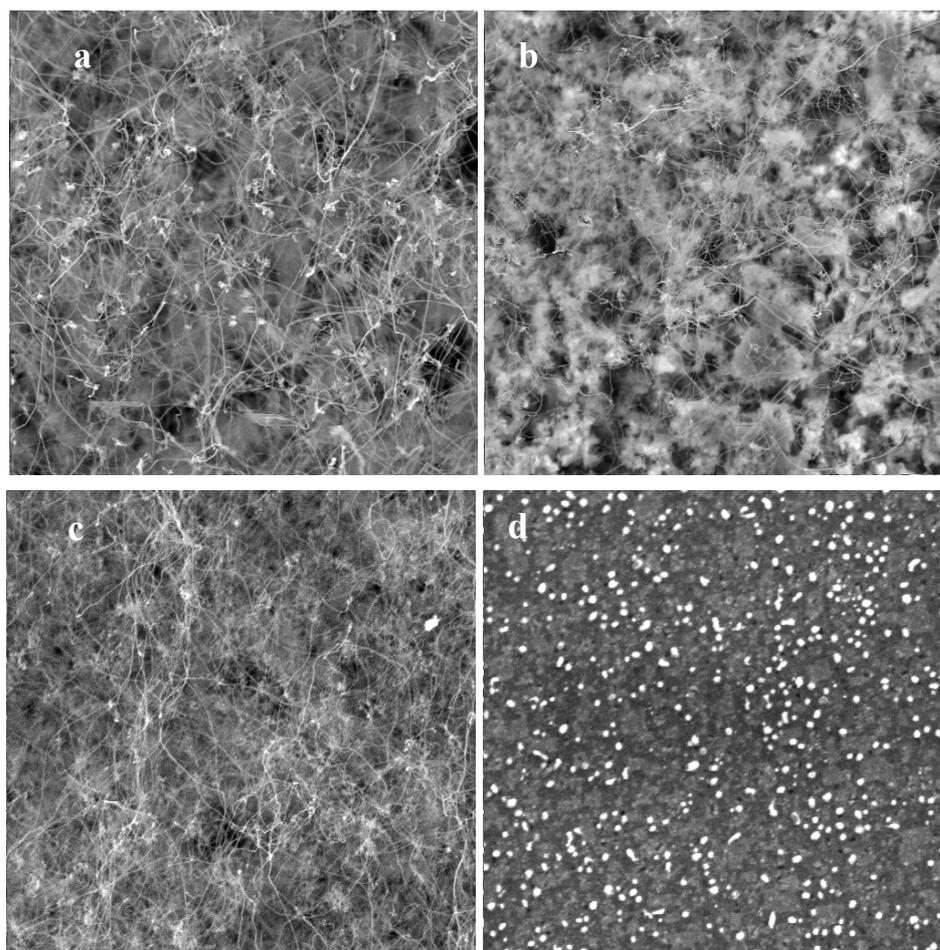


Fig.13 Imágenes SEM tomadas con 5000 aumentos de la superficie obtenidas después de calentar en Ar y del posterior proceso de crecimiento en H<sub>2</sub> a 500 Torr y 5 sccm de CH<sub>4</sub>. durante 10 min a: a) 930°C, b), 900°C, c) 850°C y d) 800°C.

La figura 13 muestra la imagen SEM de la superficie de las muestras preparadas a 930, 900, 850 y 800°C. Se observa que la densidad de nanoestructuras no varía apreciablemente de unas a otras (24-30 Nes/4 $\mu\text{m}^2$ ) en el rango 850-930°C y únicamente a la temperatura más baja estudiada (800°C) no crecen ningún tipo de nanoestructuras.

El efecto de la temperatura en la formación de nanoestructuras de silicio se analiza a la luz de la información primaria que proporcionan los espectros IR de las muestras, que se presentan en la figura 14 y posterior caracterización por TEM. A la temperatura más baja (800°C) se observa, además de la banda a 600  $\text{cm}^{-1}$  asociada al enlace Si-Si del sustrato, una muy baja intensidad a la frecuencia 1080  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al enlace Si-O. Esta última probablemente debida a la capa de óxido superficial del silicio, ya que no se forman nanoestructuras(fig.13d). A 850°C se aprecia un fuerte incremento en la intensidad de esa banda, coincidiendo con el recubrimiento de la superficie de las muestras por una alta densidad de nanoestructuras identificadas por TEM como nanohilos de  $\text{SiO}_x$ . Por encima de esta temperatura (900 y 930°C), además del incremento en la intensidad de la banda a 1080  $\text{cm}^{-1}$ , el espectro muestra un hecho diferencial: la aparición de una nueva banda a 798  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la frecuencia de tensión del enlace Si-C. Los resultados TEM confirman en estas muestras la presencia, junto a los nanohilos de  $\text{SiO}_x$ , de las estructuras nanocable

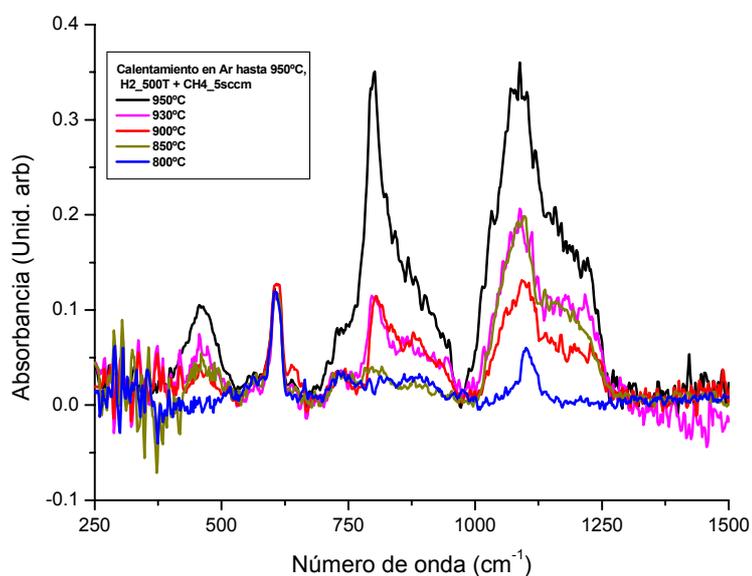


Fig.14 IR de las muestras crecidas en H2 a 500 Torr y 5 sccm de CH<sub>4</sub>. durante 10 min a 950°C, 930°C, 900°C, 850°C y 800°C.

con núcleo interno de SiC cristalino. En este caso, la banda a  $1080\text{ cm}^{-1}$  recogerá además de la contribución del substrato, la suma de las correspondientes tanto a los nanohilos como a la cubierta externa de los nanocables. Finalmente, a  $950^\circ\text{C}$  el espectro muestra estas dos bandas muy intensas en relación aproximada 1:1, correspondiendo con el crecimiento exclusivo de nanocables SiC/SiOx identificados por TEM.

Los resultados del estudio por TEM se presentan esquemáticamente en la figura 15, mostrando la evolución de la naturaleza y características de las estructuras obtenidas en función de la temperatura. Como se ve en la figura, la temperatura de síntesis determina la naturaleza del material, obteniéndose desde únicamente nanohilos de SiOx a  $850^\circ\text{C}$  (10 a 30 nm de diámetro) o nanocables SiC/SiOx a  $950^\circ\text{C}$  (diámetro  $\leq 50\text{ nm}$ ) hasta mezclas de ambos a las temperaturas intermedias. En cuanto a los valores del diámetro (externo e interno, en el caso de los nanocables) se observa a  $950^\circ\text{C}$  una amplia dispersión de tamaños (25-65 nm de diámetro externo). Paralelamente el diámetro del núcleo interno SiC también varía, llegando a obtenerse valores de 5 nm en las estructuras más finas (de 25 nm de diámetro externo).

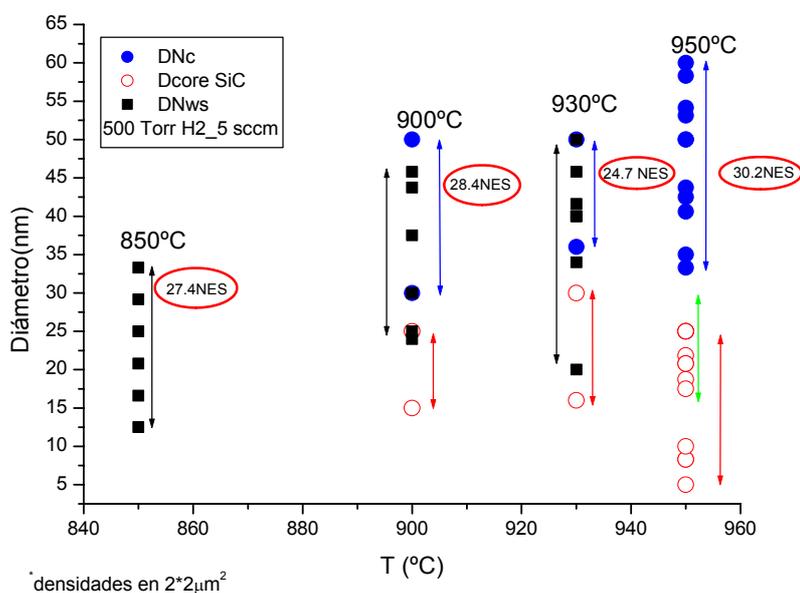


Fig.15 Gráfica donde se muestra la evolución de los diámetros de las nanoestructuras obtenidas en H<sub>2</sub> a 500 Torr y 5 sccm de CH<sub>4</sub>, durante 10 min a  $950^\circ\text{C}$ ,  $930^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  y  $850^\circ\text{C}$ .

La evolución de la naturaleza de las nanoestructuras muestra una buena correlación con el efecto de temperatura sobre las reacciones endotérmicas que proporcionan las especies reactivas: SiO, por reducción carbotérmica ó por hidrógeno, y C por

descomposición térmica ó catalítica del metano. Consideraremos separadamente las tres regiones de temperatura observadas, que se muestran esquemáticamente en la figura 16:

**Zona I ( $T < 827^\circ\text{C}$ ):** A temperaturas por debajo de  $827^\circ\text{C}$  no se produce el crecimiento de nanoestructuras en las condiciones de utilizadas (500 torr de  $\text{H}_2$  y 5 sccm de  $\text{CH}_4$ ). De acuerdo con los trabajos de Hirschon et al. [18] y de Khassin [19], el rendimiento de la reacción de descomposición del metano es inferior al 5 % a temperaturas por debajo de  $900^\circ\text{C}$ . Como consecuencia, en este rango de temperatura la concentración de especies  $\text{SiO}$  procedentes de la carborreducción del  $\text{SiO}_2$  debe ser extremadamente baja. Por otra parte, la reducción de  $\text{SiO}_2$  con  $\text{H}_2$  no se produce por debajo de  $827^\circ\text{C}$ [20]. Por tanto, en este rango de temperaturas, no existe suficiente concentración de  $\text{SiO}$  para conseguir el crecimiento de las nanoestructuras.

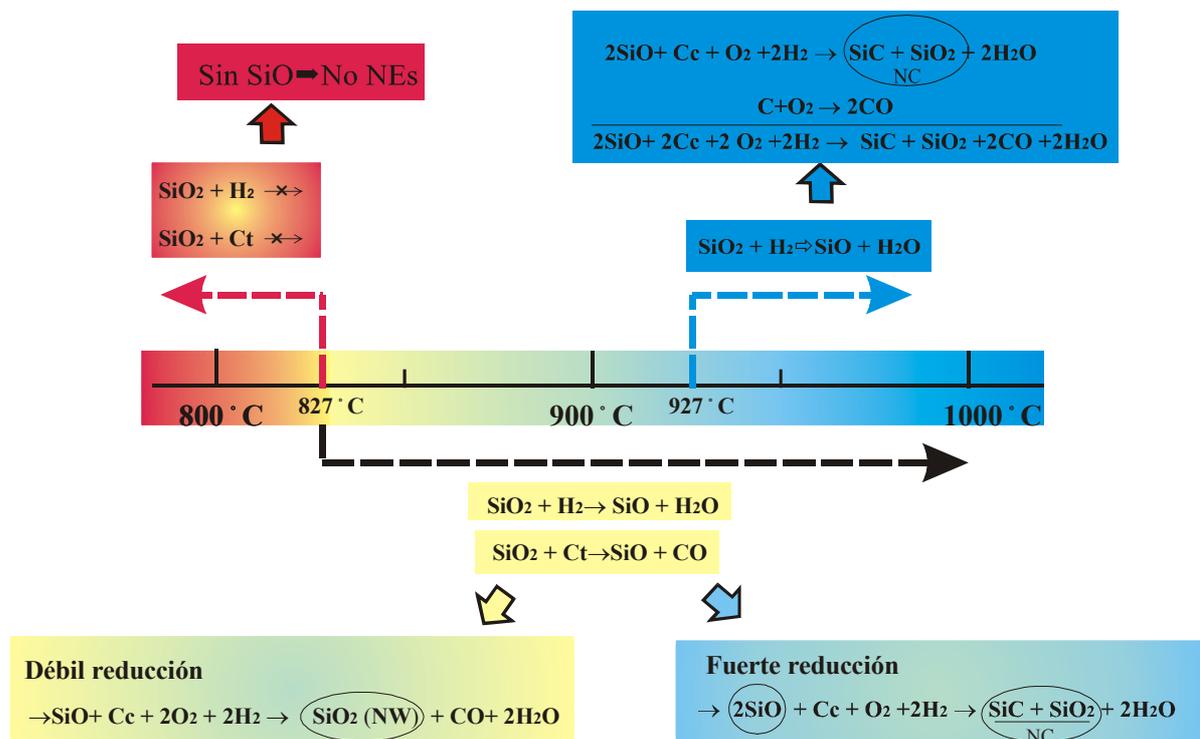


Fig.16 Esquema de las reacciones propuestas en cada intervalo de temperatura

**Zona II ( $827^\circ\text{C} < T < 950^\circ\text{C}$ ):** Al aumentar la temperatura, la reacción de formación de  $\text{SiO}$  por la acción reductora del hidrógeno sobre el  $\text{SiO}_2$  empieza gradualmente a verse favorecida. En estas condiciones, experimentalmente se detecta el crecimiento de los nanohilos de  $\text{SiO}_2$  a  $850^\circ\text{C}$ . Pero es sólo a partir de  $900^\circ\text{C}$ , cuando la activación térmica

empieza a afectar a la descomposición del metano favoreciendo la presencia de especies de carbono y el sistema empieza a evolucionar hacia la producción de los nanocables SiC/SiO<sub>x</sub>, coexistiendo entre 900 y 950°C ambos tipos de nanoestructuras. El inicio en el crecimiento de nanoestructuras se ha asociado al aumento de especies SiO presentes en el medio con la temperatura. Por otra parte, el cambio detectado en la naturaleza de las nanoestructuras, es decir la aparición progresiva de nanocables SiC/SiO<sub>x</sub> junto a los nanohilos SiO<sub>x</sub> que crecen inicialmente parece relacionado con el papel reductor ejercido por el carbono catalítico depositado sobre los puntos catalíticos. Es importante señalar que para unas condiciones de temperatura determinadas, no se observan diferencias apreciables entre los diámetros de ambos tipos de estructura que pudieran establecer alguna relación con el tamaño del núcleo catalítico, por lo que la formación de un tipo u otro debe de responder a condiciones locales.

**Zona III (T ≥ 950°C):** Finalmente, cuando la temperatura alcanza 950°C, sólo se obtienen nanocables SiC/SiO<sub>x</sub>. A esta temperatura, la reacción de reducción de SiO<sub>2</sub> por H<sub>2</sub> se encuentra totalmente desplazada hacia la formación de SiO y al mismo tiempo continua aumentando de forma considerable la cantidad de carbono catalítico y por tanto su acción reductora, favoreciendo definitivamente la formación de nanocables.

#### ***4.3.3.- Efecto del flujo de CH<sub>4</sub>***

Los resultados mostrados en apartados anteriores sobre el efecto de diferentes factores como atmósfera gaseosa, presión y temperatura, ponen de relieve el papel fundamental que juegan las concentraciones relativas de las principales especies reactivas (SiO, C y O<sub>2</sub>) en el mecanismo de crecimiento y por tanto en la naturaleza de las nanoestructuras formadas. Los resultados de S.-H. Li [21] muestran que la introducción de CH<sub>4</sub> en la etapa de crecimiento resulta esencial para el crecimiento de las nanoestructuras con base silicio. Aunque un cierto efecto de la concentración de metano se observó en el apartado 4.3.1, resulta de especial interés un estudio más detallado del efecto de este parámetro en el crecimiento de las nanoestructuras. Así, se han realizado una serie de experimentos modificando el flujo de CH<sub>4</sub> y manteniendo el resto de condiciones constantes.

### 4.3.3.1 Crecimiento a 950°C

En estas condiciones se realizaron experimentos utilizando flujos crecientes de CH<sub>4</sub> : 5, 30, 50, 81 y 98 sccm. La figura 17 que recoge las imágenes SEM de la superficie de las muestras después del proceso, muestra cambios destacados en la morfología y densidad de las nanoestructuras para los diferentes flujos estudiados.

Como se ha mostrado a lo largo de este capítulo, cuando se utilizan 5 sccm de CH<sub>4</sub> a 950°C y 500 Torr de H<sub>2</sub>, la superficie del sustrato se encuentra cubierta de nanocables SiC/SiO<sub>x</sub> de 30 a 50 nm de diámetro externo y varias micras de longitud (Fig. 17a). Un incremento de 5 a 30 sccm de metano, produce una dramática reducción en el crecimiento de NEs que, como se ve en la figura 17b, aparecen únicamente en puntos aislados de la superficie indicando una fuerte desactivación de los núcleos catalíticos. Teniendo en cuenta que la concentración de especies de carbono en el reactor se ha incrementado casi en un factor 4 (concentración final de CH<sub>4</sub> de 12% a 45%), parece razonable considerar que las islas han sido recubiertas con carbono, dificultando el acceso de las especies SiO a los puntos de nucleación y por tanto el crecimiento de las nanoestructuras.

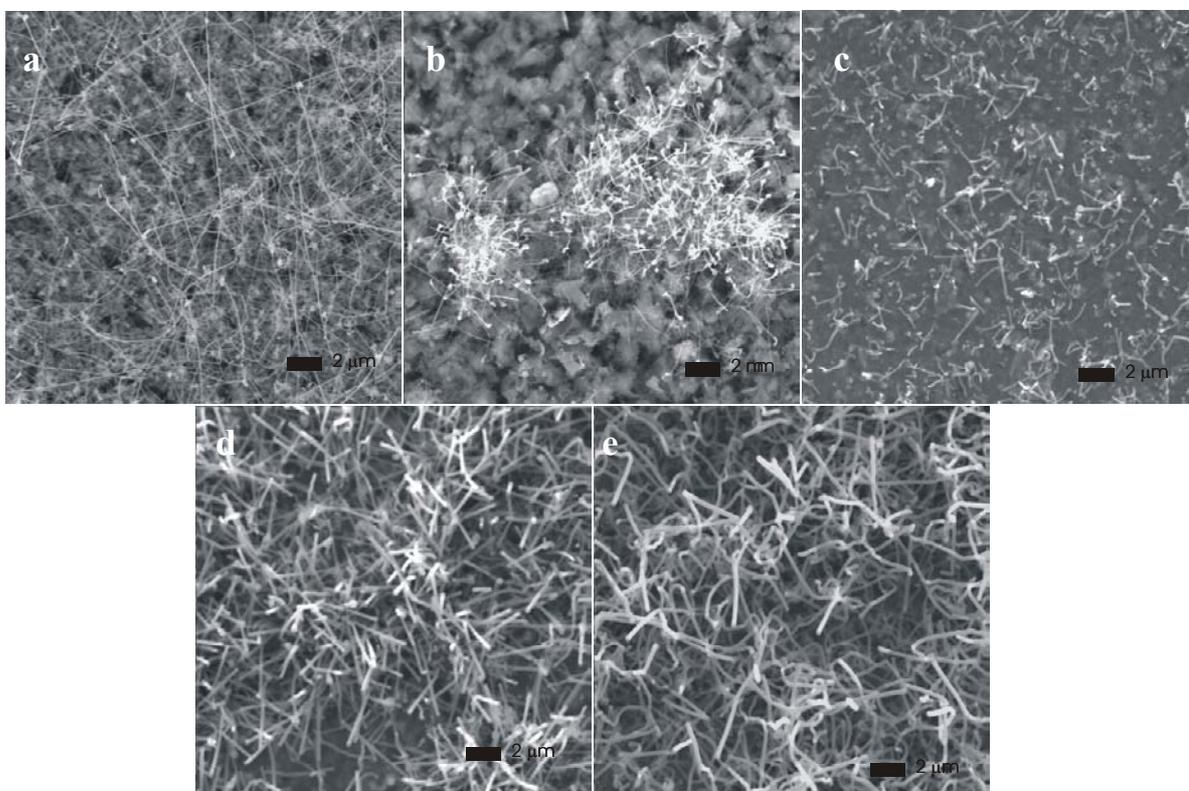


Fig.17 Imágenes SEM de la superficie obtenidas después del proceso de crecimiento en H<sub>2</sub> a 500 Torr y 950°C durante 10 min y : a) 5 sccm, b) 30sccm , c)50 sccm , d)81 sccm , e)98 sccm de CH<sub>4</sub>.

Pero ¿qué ocurre si se sigue aumentando el flujo? Aunque a priori cabría esperar una desactivación total de las muestras asociada al creciente depósito de carbono, las imágenes SEM muestran un cambio importante en la morfología de la superficie. Al aumentar la concentración de CH<sub>4</sub> hasta un 57% (flujo hasta 50 sccm (Fig. 17c)) además del depósito de una capa superficial continua (posiblemente carbono), se observa el crecimiento de un tipo de nanoestructuras de características distintas a las obtenidas con flujos bajos (5 y 30 sccm). La densidad de las nuevas nanoestructuras es claramente más baja (6 y 30 NES/4μm<sup>2</sup> a 50 y 5 sccm respectivamente) y su diámetro mayor (de 60 a 90 nm de diámetro) sugiriendo que en este caso la nucleación tiene lugar en puntos catalíticos de mayor tamaño. Para que se produzca el crecimiento de las nanoestructuras a partir de estas islas, es razonable suponer que se requiere una mayor cantidad de especies precursoras en la superficie. Por otra parte, la menor longitud de las nanoestructuras formadas es un claro indicativo de una velocidad de crecimiento más lenta.

Los espectros IR de estas muestras (fig.18) reflejan asimismo cambios en la naturaleza del material depositado al incrementar el flujo de metano. Se puede observar la correspondiente disminución de intensidad en las bandas de los enlaces SiC (798 cm<sup>-1</sup>) y SiO<sub>2</sub> (450 y 1080 cm<sup>-1</sup>) asociada a la menor formación de NEs obtenidas con 30sccm de metano. Sin embargo el nuevo incremento de la banda correspondiente al enlace SiC que se observa en las muestras crecidas con 50 sccm, no va acompañado del aumento en las bandas del enlace SiO que correspondería a la estructura de nanocable SiC/SiO<sub>x</sub>.

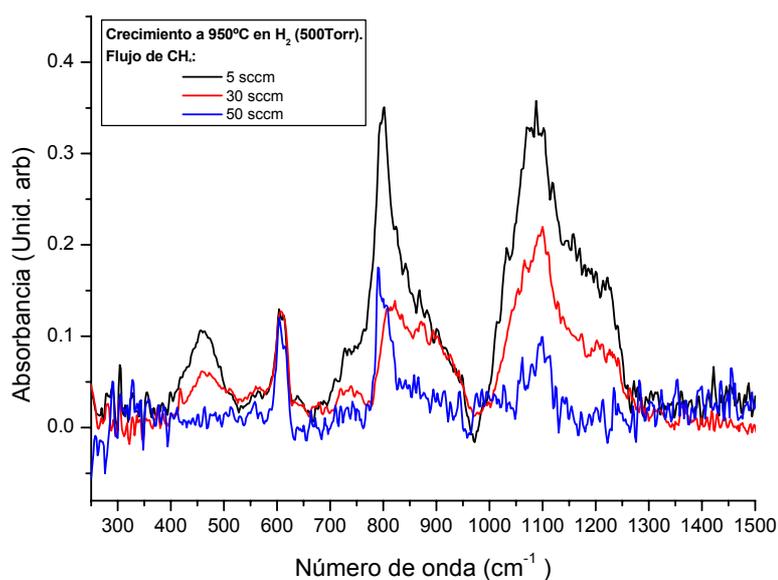


Fig. 18 IR de las muestras crecidas en H<sub>2</sub> a 500 Torr y 5, 30 y 50 sccm de CH<sub>4</sub>.

Para concentraciones superiores de metano (81 y 98 sccm), las imágenes SEM (Fig. 17 c y d respectivamente) muestran la superficie cubierta de nanoestructuras similares a las anteriores. En estas nuevas condiciones la densidad superficial aumenta de forma considerable respecto a la muestra crecida con 50 sccm de metano ( $\sim 15$  y  $6$  NES/ $4\mu\text{m}^2$  a 81 y 50 sccm respectivamente). Todos estos indicios parecen apuntar que para altos flujos de  $\text{CH}_4$  tiene lugar un nuevo mecanismo de crecimiento.

¿Pero qué tipo de nanoestructuras de gran diámetro se están formando ahora? Las medidas TEM (fig.19a) muestran que, de forma similar a las crecidas con 5 sccm de  $\text{CH}_4$ , se trata de estructuras bifásicas constituidas por un núcleo interno y una gruesa cubierta externa de naturaleza amorfa y espesor variable entre 25 y 100 nm. Sin embargo, a diferencia de las muestras crecidas con bajos flujos de metano ( $< 30$  sccm), el “mapping” composicional de estas nanoestructuras revela que el carbono está presente en las dos fases de la estructura (fig.19b), aunque el gran espesor de la capa externa de carbono impide la identificación de la composición atómica del núcleo interno. Medidas de campo oscuro han permitido identificar

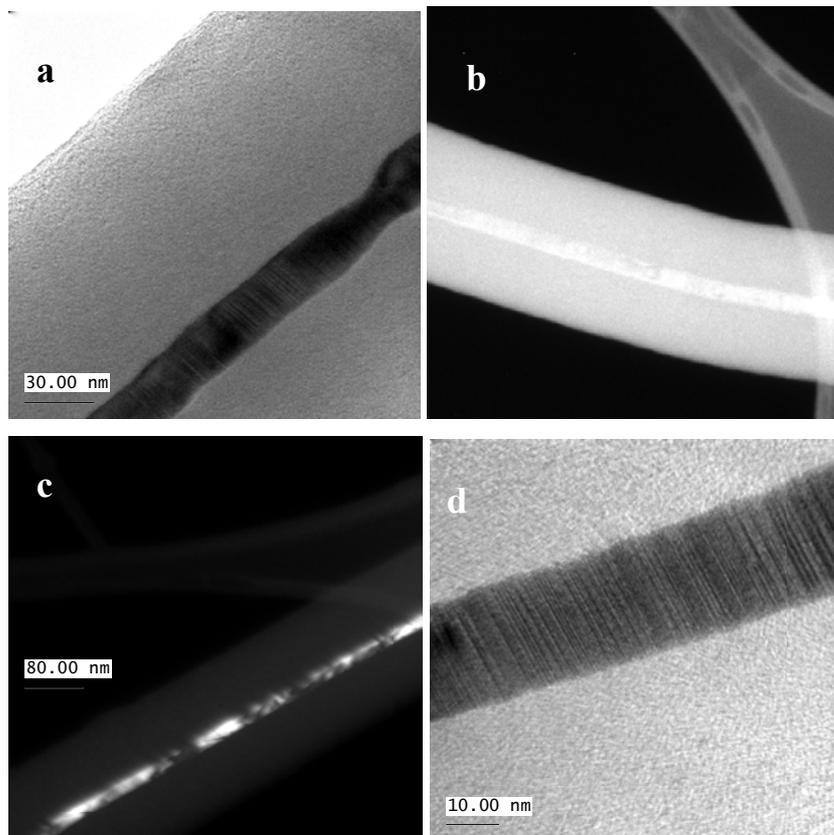


Fig.19 Imágenes TEM de un nanocable SiC/C obtenido después del proceso de crecimiento en  $\text{H}_2$  a 500 Torr y  $950^\circ\text{C}$  durante 10 min con 100 sccm de  $\text{CH}_4$ . a) Imagen TEM de la estructura; b) Mapping composicional del carbono; c) Imagen de campo oscuro del núcleo interno cristalino; d) Detalle de los defectos stacking del núcleo interno cristalino.

la existencia de una fase cristalina en el núcleo de la estructura (fig. 19c), aunque finalmente ha sido necesario eliminar o reducir convenientemente el espesor de la cubierta externa mediante oxidación térmica para poder analizar su composición. De este modo, los patrones de difracción de electrones obtenidos en las nanoestructuras parcialmente oxidadas confirmaron que el núcleo interno corresponde a la fase cristalina  $\beta$ -SiC y por tanto, estos materiales son identificados como nanotubos de carbono con un núcleo interno de  $\beta$ -SiC. Además, la eliminación simultánea del depósito de la superficie de estas muestras durante estos tratamientos de oxidación, confirmó la presencia de carbono como componente fundamental de éste.

En la figura 20 se recoge una gráfica donde se representan los valores del diámetro del núcleo frente al diámetro total de las estructuras obtenidas con diferentes flujos de metano. La relación entre el diámetro del núcleo y el diámetro total de cada estructura se

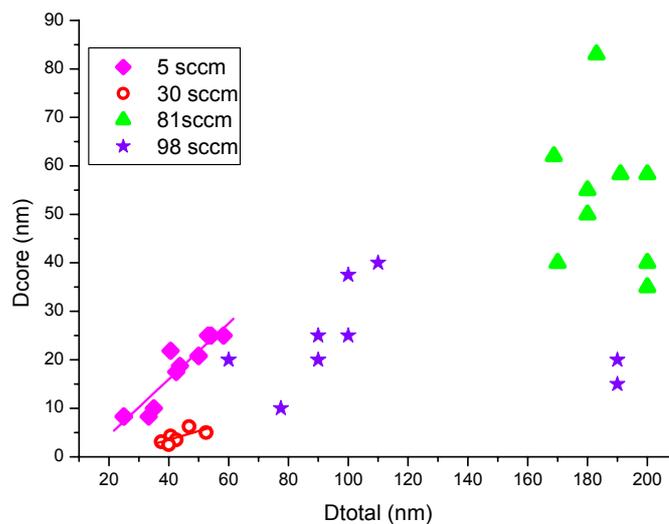


Fig.20 Relación entre diámetros externo e interno de las nanoestructuras obtenidas a los diferentes flujos de CH<sub>4</sub>.

puede aproximar a una recta para los flujos bajos ( $\leq 30$  sccm) de CH<sub>4</sub>. Esta marcada linealidad sugiere que, en estos casos, tanto el núcleo como la cubierta externa se forman simultáneamente [22] manteniendo aproximadamente la misma relación en todas las nanoestructuras medidas, lo que supone que ambas fases se forman a través de la misma reacción (ec.4). Sin embargo, para los flujos más altos ( $\geq 50$  sccm) el diámetro exterior de las nanoestructuras es siempre muy superior y no se detecta ninguna correlación entre ambos

parámetros (diámetro del núcleo y total), lo que indica que se producen de manera independiente.

En algunas imágenes TEM (fig. 21) en las que se detectan estructuras completas, se aprecia que la capa externa de carbono muestra una perfecta continuidad en uno de los terminales, presentando forma esférica. El análisis de la parte interna de ésta por difracción de electrones identificó la presencia de cristales de SiC pero en ningún caso se detectó la presencia de Ni. La forma singular del otro extremo de la estructura parece corresponder justamente al anclaje de ésta con el núcleo catalizador. Estas características junto a la uniformidad del espesor de la cubierta externa de carbono parecen indicar que estas nanoestructuras crecen por un mecanismo *tipo base*, en donde el catalizador permanece unido al sustrato durante todo el proceso de crecimiento.

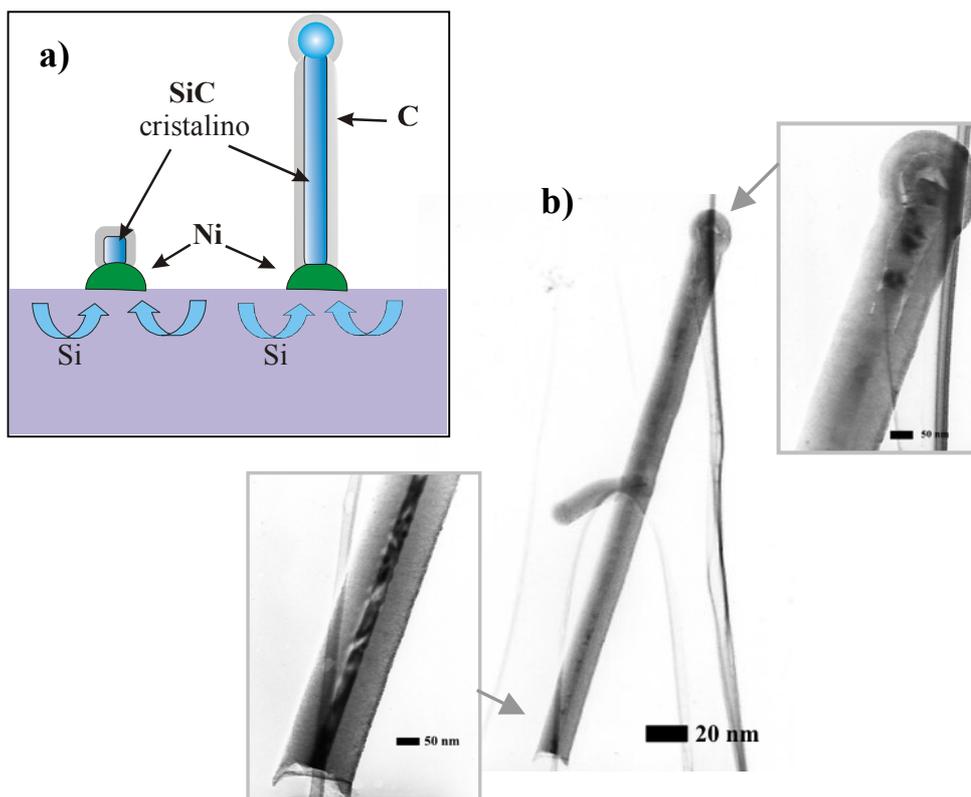


Fig.21 a) Mecanismo de crecimiento S-L-S; b) Imagen TEM de un nanocables SiC/C. Detalle de los dos extremos de la estructura.

Por otro lado, la alta concentración de carbono térmico que se deposita en estas condiciones de alto flujo de metano impedirá el acceso de la especie gaseosa SiO a los

núcleos de crecimiento, de manera que el Si ha de ser suministrado necesariamente por el propio sustrato. Las nanoestructuras sólo crecen cuando se alcanza un valor umbral de silicio y carbono en la isla, llegando a saturarla para dar lugar a la precipitación de las nanoestructuras de SiC/C que se observan. Este mecanismo conocido como sólido-líquido-sólido (SLS) se diferencia del VLS en el estado en el que acceden los reactivos a la isla. De acuerdo con este mecanismo, el nanotubo de carbono amorfo empieza inicialmente a crecer a partir del carbono depositado sobre la isla, y al mismo tiempo el silicio difunde hacia el núcleo catalítico en donde reacciona con el carbono para formar el núcleo interno del nanotubo.

Por tanto, podemos concluir que a 950°C, el aumento del flujo de metano de 5 a 30 sccm, produce el recubrimiento de un gran número de islas metálicas con carbono amorfo, evitando el acceso de la especie precursora SiO a los puntos catalíticos. Si la concentración de CH<sub>4</sub> es suficientemente alta ( $\geq 57\%$ ) empieza a formarse un nuevo tipo de estructuras, con diámetro más grueso que han sido identificadas como nanotubos de carbono amorfo con núcleo interno de SiC cristalino. Su estructura cristalina parece sugerir que crecen por un mecanismo tipo S-L-S [23], en el cual la partícula catalítica permanece adherida al sustrato durante el proceso de crecimiento.

#### ***4.3.3.2 Crecimiento a 850°C***

Dado el sorprendente efecto que la presencia de concentraciones muy altas de metano ejerce en la evolución del sistema a 950°C, se consideró de interés investigar el comportamiento de éste en el rango de baja temperatura. Se realizó un estudio similar a 850°C, temperatura umbral de crecimiento de NEs, que en las condiciones estándar aplicadas en este trabajo (CH<sub>4</sub> 5 sccm) fueron identificadas como nanohilos de óxido de silicio (apartado 4.3.2). En la figura 22a se presenta la imagen SEM de la superficie de estas muestras (5 sccm de CH<sub>4</sub>, 850°C) junto a las correspondientes a otras dos preparadas a la misma temperatura pero utilizando altos flujos de metano (81 y 163 sccm, fig.22b y c respectivamente).

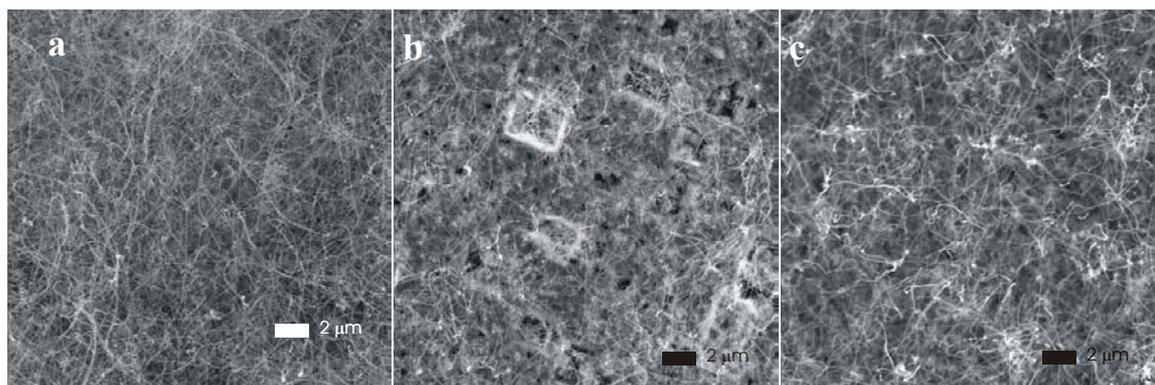


Fig.22 Imágenes SEM de la superficie de tres muestras después de la etapa de crecimiento a 850°C en a) 500 Torr de H<sub>2</sub> y 5 sccm de CH<sub>4</sub>; b y c) en 375 Torr de H<sub>2</sub> y 81 sccm (b) o 163 sccm (c) de CH<sub>4</sub>.

En todas las condiciones se observan nanoestructuras cubriendo homogéneamente la superficie, aunque se detecta una densidad decreciente de éstas asociada al aumento de la concentración de metano en el reactor ( $\approx 27$  NES/ $2\mu\text{m}^2$ ,  $10$  NES/ $\mu\text{m}^2$  y  $6$  NES/ $\mu\text{m}^2$  para 5, 81 y 163 sccm respectivamente). Al mismo tiempo, la información contenida en los espectros IR (fig. 23), refleja ciertos cambios en la naturaleza del material depositado.

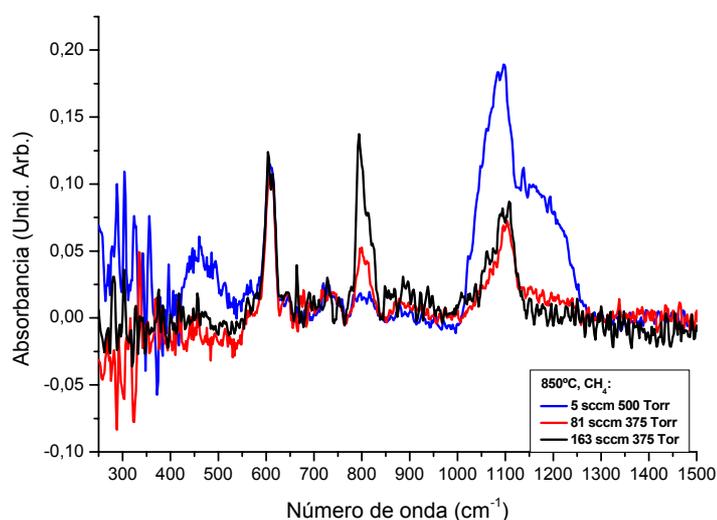


Fig.23 Espectros IR de la superficie de las muestras preparadas con calentamiento en Ar y posterior crecimiento a 850°C en a) 500 Torr de H<sub>2</sub> y 5 sccm de CH<sub>4</sub>; en 375 Torr de H<sub>2</sub> y b) 81 sccm y b) 163 sccm de CH<sub>4</sub>.

Como se ve en la figura, las muestras crecidas con flujo más bajo (5 sccm) presentan exclusivamente dos intensas bandas ( $1080$  y  $450$   $\text{cm}^{-1}$ ) correspondientes a las vibraciones del enlace Si-O, como corresponde al tipo de nanoestructura identificada en estas

condiciones (nanohilos de SiO<sub>x</sub>). La intensidad de estas bandas decrece sensiblemente al aumentar el flujo de metano. Simultáneamente, el aumento en la concentración de especies de carbono presentes en el medio, conlleva una intensificación progresiva del pico asociado a la vibración del enlace Si-C (798 cm<sup>-1</sup>), que hemos anteriormente asociado a la presencia de estructuras SiC/SiO<sub>x</sub>. Los resultados del estudio por TEM (fig. 24) confirman efectivamente la formación de estas estructuras, además de nanohilos de SiO<sub>x</sub>, para el flujo intermedio (81 sccm-66% de CH<sub>4</sub>) y la obtención exclusiva de nanocables SiC/SiO<sub>x</sub> en el caso del flujo más alto (163 sccm-80% de CH<sub>4</sub>). El aumento de la concentración de CH<sub>4</sub> lleva asociado un fuerte incremento de carbono catalítico, cuya acción reductora en el entorno del núcleo favorece la formación de nanocables SiC/SiO<sub>x</sub> según la reacción (ec. 4). A diferencia de los resultados obtenidos a temperatura alta, en este caso, debido a la baja

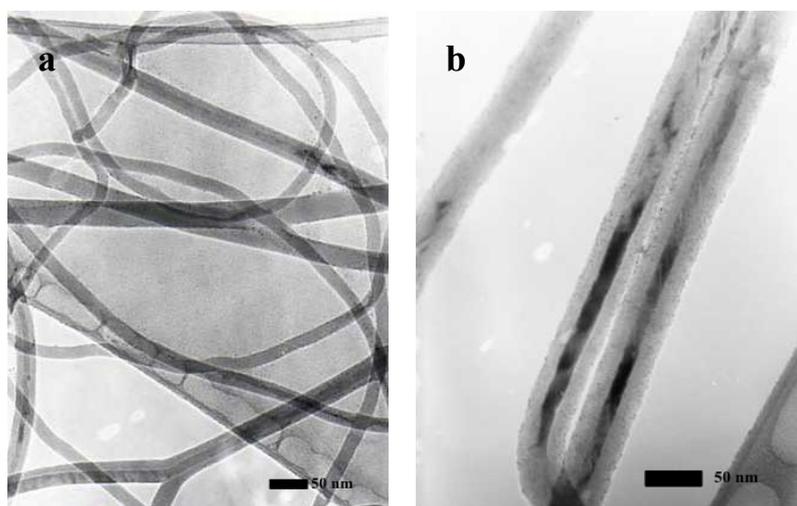


Fig.24 Imágenes TEM de las nanoestructuras obtenidas a 850°C en 375 Torr de H<sub>2</sub> y (a) 81 sccm; y (b) 163 sccm de CH<sub>4</sub>.

eficiencia de descomposición del metano a 850°C, no se produce el depósito masivo de carbono térmico que determina la saturación de este mecanismo y el inicio del nuevo proceso de crecimiento de las estructuras SiC/C que se obtienen a 950°C.

En conclusión, hemos de destacar que el control de la concentración de especies carbonosas tiene una gran influencia en la naturaleza de las nanoestructuras crecidas, permitiendo la obtención de nanocables SiC/SiO<sub>x</sub> a temperaturas mucho más bajas que las típicamente utilizadas para la formación de SiC (1200-1400°C). La posibilidad de obtener estos materiales a temperaturas bajas no sólo hace más fácil su síntesis en el laboratorio sino

que también supone un acercamiento en la utilización de estos materiales en aplicaciones tecnológicas.

#### **4.4.-MODELO DE CRECIMIENTO**

A partir de los resultados discutidos a lo largo de este capítulo, ha sido posible establecer el mecanismo de crecimiento de las nanoestructuras con base silicio formadas sobre sustratos de Ni(5nm) /Si mediante procesos térmicos asistidos por metano.

En primer lugar es necesario distinguir tres tipos de nanoestructuras que es posible crecer en nuestras condiciones de trabajo: nanohilos de óxido de silicio, nanocables SiC/SiO<sub>x</sub> y por último nanotubos de carbono amorfo recubriendo un núcleo de carburo de silicio cristalizado.

Las especies precursoras para la formación de los nanohilos de SiO<sub>x</sub> y nanocables SiC/SiO<sub>x</sub> son especies SiO(g) y Cc, que entran en contacto con la partícula catalítica en estado semifundido (aleación eutéctica Ni-Si ) y reaccionan para formar las nanoestructuras. El proceso de síntesis tiene lugar en dos etapas fundamentales:

- 1) Preparación del catalizador
- 2) Crecimiento de las nanoestructuras

dependiendo fuertemente esta última de la preparación del catalizador. Para conseguir de forma satisfactoria el crecimiento de las nanoestructuras es necesario que se cumplan una serie de requisitos que se describen a continuación:

1.- Las islas de nucleación han de estar debidamente activadas cuando se inicia el proceso de crecimiento. A este respecto, las condiciones de calentamiento son determinantes en la actividad y disponibilidad de las islas. Así, cuando el calentamiento se realiza a presión baja (0,01 Torr) el catalizador de la superficie se desactiva fácilmente por oxidación. Por otra parte, el calentamiento en un medio reductor (H<sub>2</sub>) favorece la difusión del Ni hacia el interior del sustrato, resultando inaccesible para nuclear las nanoestructuras. Las condiciones más apropiadas para conseguir la preparación de los puntos de nucleación ha resultado ser el calentamiento en un medio neutro como Ar o N<sub>2</sub>, donde la mayor parte del Ni permanece activo en la superficie.

2.- Durante el proceso de crecimiento, se requiere una alta concentración de carbono catalítico y especies SiO para formar las nanoestructuras. En el esquema siguiente (fig.25) se muestran las diferentes vías de formación de estas especies

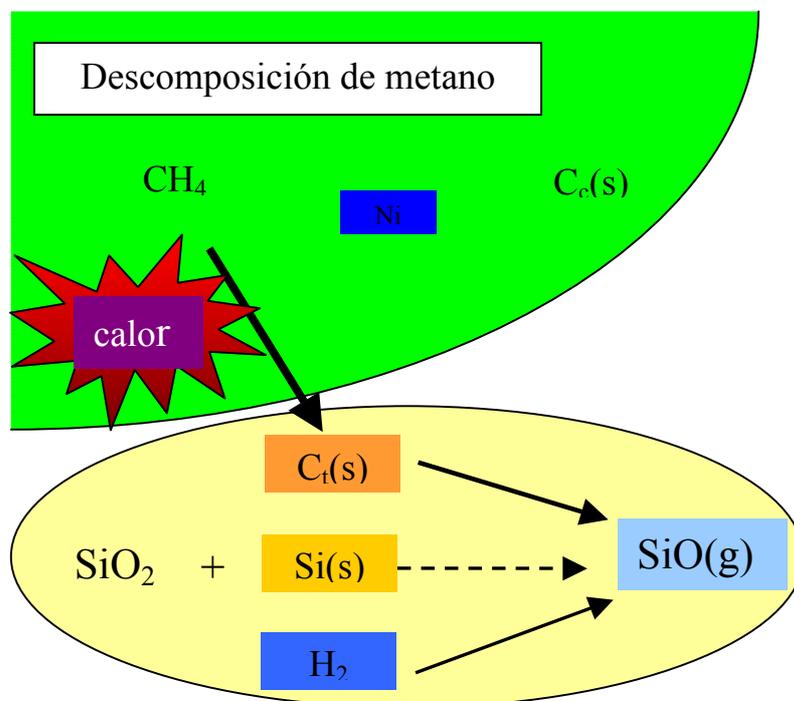
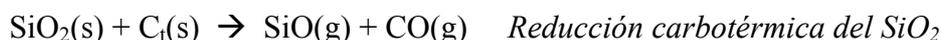


Fig.25 Vías de formación de las especies reactivas responsables del crecimiento de las nanoestructuras

Como se observa en el esquema, el carbono catalítico ( $C_c(s)$ ) se produce por descomposición catalítica del  $CH_4$  sobre la superficie del Ni, mientras que la especie SiO se puede generar por varias vías diferentes. En primer lugar el metano por descomposición térmica produce depósitos de carbono ( $C_t(s)$ ), que actúan reduciendo el  $SiO_2$  superficial y se han mostrado decisivos para la formación de SiO según la reacción:

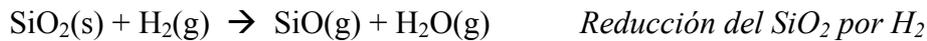


cuya eficiencia se incrementa con la temperatura por encima de los  $900^\circ C$ .

Además se pueden dar otras reacciones de formación de SiO(g), también mostradas en el esquema de la figura 23:



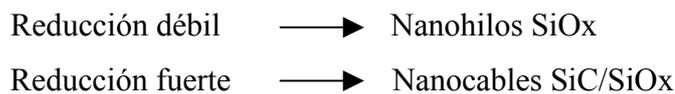
ó, en atmósfera de H<sub>2</sub> :



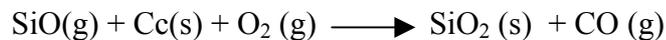
también térmicamente dependiente, se empieza a producir a partir de 827°C.

Por tanto, la concentración de carbono pirolítico en el sistema (C<sub>t</sub>(s)), así como la presencia de un medio reductor (H<sub>2</sub>) favorecen la formación de la especie SiO necesaria para el crecimiento de las nanoestructuras.

3.- El tipo de nanoestructura que se forma (nanohilos SiO<sub>x</sub> ó nanocables SiC/SiO<sub>x</sub>) está directamente relacionado con el contenido global de oxígeno en los puntos de nucleación, como se muestra en la figura de la página siguiente:

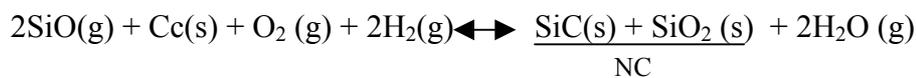


La formación de los nanohilos de óxido de silicio tiene lugar según la reacción:

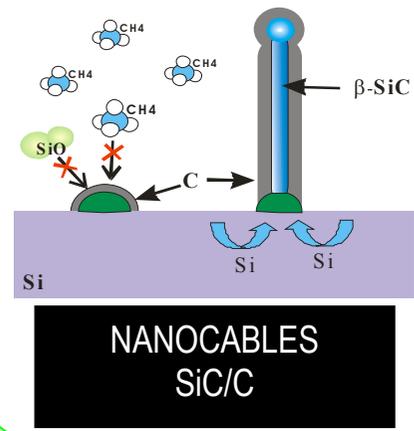
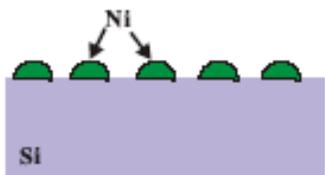
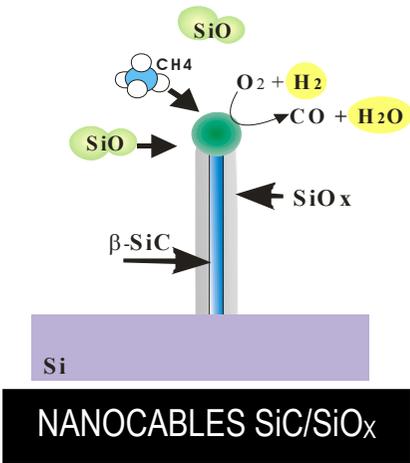
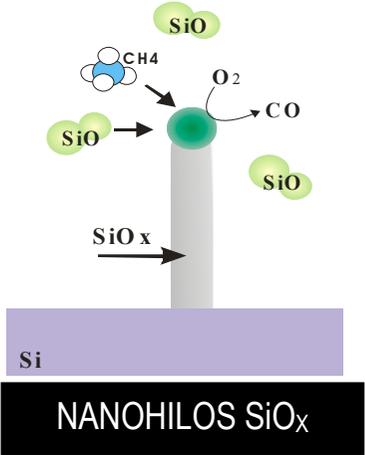
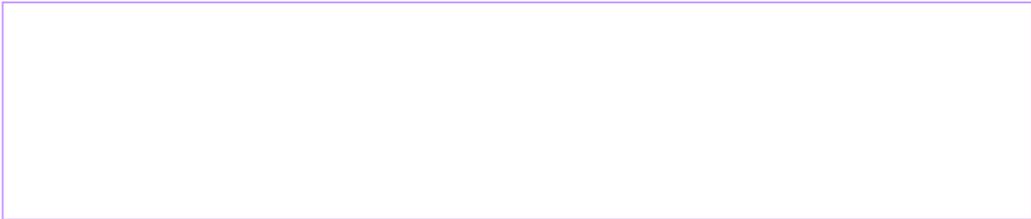


donde junto a la oxidación de la especie SiO para formar el SiO<sub>2</sub> se produce la oxidación del carbono y se forma la especie gaseosa CO que se incorpora a la atmósfera ambiente.

La presencia de un medio reductor (H<sub>2</sub>) favorece la formación de los nanocables a través de la siguiente reacción:



en la que la acción reductora del carbono catalítico (C<sub>c</sub>(s)) resulta despreciable frente a la correspondiente del hidrógeno. Sin embargo, es importante señalar que, en ciertas condiciones con alto contenido de carbono catalítico, el papel reductor del carbono sobre la isla puede influir de forma decisiva en la formación de los nanocables. Así por ejemplo, para una concentración fija de metano, el incremento de la temperatura favorece la descomposición de la molécula de hidrocarburo, y es posible pasar de obtener nanohilos de



$T \leq 850^\circ\text{C}: \text{C}_c + \text{H}_2$   
 $T = 950^\circ\text{C}: \text{C}_c + \text{Ar}$

Reducción débil

Red. fuerte

$C_t \gg \gg$

$T = 950^\circ\text{C}: \text{C}_t \gg \gg + \text{H}_2$

Reducción fuerte

$T \leq 850^\circ\text{C}: \text{C}_c \gg \gg + \text{H}_2$   
 $T = 950^\circ\text{C}: \text{C}_c + \text{H}_2$



SiO<sub>x</sub> (a 850°C) a nanocables SiC/SiO<sub>x</sub> a 950°C. En este mismo sentido, se ha conseguido crecer nanocables SiC/SiO<sub>x</sub> a temperatura baja (850°C), a la que la eficiencia reductora del hidrógeno es muy débil, aumentando convenientemente la concentración de metano del proceso.

4.- Para concentraciones elevadas de carbono ([CH<sub>4</sub>]= 45%) se produce el recubrimiento de las islas catalíticas, impidiendo así el acceso de la especie SiO y por tanto inhibiendo en estos puntos el crecimiento de las nanoestructuras por el mecanismo VLS. Para concentraciones superiores de carbono ([CH<sub>4</sub>] ≥ 57%), se ha observado experimentalmente que empiezan a aparecer unas nuevas estructuras, identificadas como nanotubos de carbono amorfo con un núcleo cristalino de SiC, mediante un mecanismo diferente de tipo SLS, en el que el Si proviene del propio sustrato. En este caso, las nuevas especies precursoras Si y C conducen finalmente a la formación de los mencionados nanotubos de carbono amorfo con un núcleo de SiC en su interior. Estas condiciones no se han podido reproducir a baja temperatura (850°C) a pesar de la utilización de concentraciones de metano elevadas, debido al bajo rendimiento de algunas de las reacciones endotérmicas involucradas en el proceso.

**4.5.-REFERENCIAS**

1. D.P. Yu, Q.L. Hang, Y. Ding, H.Z. Zhang, Z.G. Bai, J.J. Wang, Y.H. Zou, W. Qian, G.C. Xiong, and S.Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* **73**, No. 21 (1998) 3076-3078
2. J. Niua, J. Sha, N. Zhang, Y. Ji, X. Ma, D. Yang, *Physica E* **23**(2004) 1-4
3. G. Gundiah, G. V. Madhav, A. Govindaraj, Md. Motin Seikh, C. N. R. Rao, J. Wei, K.-Z. Li, H.-J. Li, Q.-G. Fu, L. Zhang, *Materials Chemistry and Physics* **95** (2006) 140–144
4. G. Gundiah, G. V. Madhav, A. Govindaraj, Md. Motin Seikh and C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.*, **12**(2002) 1606–1611
5. K. Saulig-Wenger, D.Cornu, F. Chassagneux, T. Epicier and P. Miele, *J. Mater. Chem.* **13**(2003) 3058-3061
6. J.Q. Hu, Y. Jiang, X.M. Meng, C.S. Lee, S.T. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **367**(2003) 339-343
7. R.S. Wagner et W.C.Ellis, *App. Phys. Lett.* **4**, 5(1964) 89-90
8. Y. Wu and P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **123**(2001) 3165-3166
9. A. K. Speck, A. M. Hofmeister, and M. J. Barlow, *The Astrophysical Journal*, **513**(1999)L87–L90
10. W. Han, S. Fan, Q. Li, W. Liang, B. Gu and D. Yu, *Chem.Phys.Lett.* **265**(1997)374-378
11. D. Nesheva, I. Bineva, Z. Levi, Z. Aneva, Ts. Merdzhanova and J. C. Pivin, *Vacuum* **68**(2003) 1–9
12. J.T. Mayer, R.F. Lin, E. Garfunkel, *Surf. Sci.* **265** (1992) 102-110
13. X.W. Du, X. Zhao, S.L. Jia, Y.W. Lu, J.J. Li, N.Q. Zhao, *Mater. Sci. and Eng. B* **136** (2007) 72-77
14. J. Wei, K.-Z. Li, H.-J. Li, Q.-G. Fu, L. Zhang, *Mater. Chem. and Phys.* **95** (2006) 140-144
15. G.A. Bootsma, W.F.Knippenberg, G.Verspui, *J. Of Cryst. Growth* **11**(1971)297-30
16. Y. Zhang, K. Suenaga, C. Colliex, S. Iijima, *Science* **281**(1998) 973-975
17. K.-H. Lee, W.-S. Seo, Y. Lee, M.-H. Leeb, S.-J. Songa, W. Sigmund, *J.Cristal Growth* **281**(2005) 556-562.

18. A.S. Hirschon, H.J. Wu, R. Malhotra, and R.B. Wilson, United States Department of Energy Pittsburgh Energy Technology Center, *Quarterly Report 5* (1994) SRI Project 4069
19. A.A. Khassin and A.S. Kovalenko, *Phys. Chem.* **397**(2004), 194-198.
20. D.S. Fox, E.J. Opila, R.E. Hann, *J.Am.Ceram.Soc.* **83**(2000) 1761-176
21. S.-H. Li, X.-F. Zhu, and Y.-P. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **108**(2004) 17032-17041
22. F. M. Kolb, H. Hofmeister, R. Scholz, M. Zacharias U. Gösele, D.D. Ma and S.-T. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **151**, 7(2004) G472-G475
23. B. Park, Y. Ryu and K. Yong, *Surface Review and Letters*, **11**, Nos. 4 & 5 (2004) 373-378



## Capítulo V

### ***Crecimiento de nanotubos de carbono a partir de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>***

#### 5.1 INTRODUCCIÓN

Como se ha mostrado a lo largo de esta Memoria y en particular en los dos últimos capítulos, el hecho de que se produzca o no crecimiento de nanoestructuras (NEs) en unas condiciones determinadas depende de forma muy crítica de algunos factores que han de ser tenidos en cuenta. En primer lugar resulta decisiva la forma y estado en que se encuentran los puntos metálicos para la nucleación de las NEs. Así, es importante su estado de oxidación en la superficie del sustrato, el tamaño de los puntos catalíticos, etc. Por otra parte, se ha mostrado también particularmente determinante la disponibilidad de reactivos en el entorno de éstos, esto es el suministro de especies gaseosas para el inicio del proceso de crecimiento. La velocidad de aportación de estas especies gaseosas a los puntos catalíticos ha de ser lenta especialmente en los primeros estadios del proceso. Para el caso de los sustratos utilizados en este trabajo, Ni/Si, calentados a alta temperatura ( 800-950°C ), la adición de metano durante el proceso conduce a la formación de carbón pirolítico, favoreciéndose así la reducción carbotérmica del óxido de silicio presente en la superficie del sustrato. Como consecuencia, se incrementa la formación de especies SiO que actúan como precursoras en el crecimiento de las NEs de silicio.

Teniendo en cuenta estos hechos, se puede extrapolar que para conseguir de forma efectiva la formación de NEs de carbono sobre el mismo tipo de sustratos utilizados hasta el

momento (Ni/Si), resulta imprescindible además de la preparación adecuada de las islas o puntos metálicos, reducir al máximo la formación de especies SiO. Puesto que estas especies SiO son generadas por la reducción carbotérmica del SiO<sub>2</sub>, la forma más inmediata de reducir su concentración será realizar los tratamientos a temperatura más baja (<700°C) [1]. Además, una ventaja adicional de estos tratamientos sería inhibir los procesos de interdifusión a alta temperatura que favorecen tanto la pérdida de Ni superficial como la formación de SiO<sub>2</sub>. En este sentido, una alternativa frecuente consiste en la introducción entre el sustrato de silicio y la capa de níquel, capas de diferentes materiales que actúan como barreras de difusión (TiN, BN... ) [2-3]. En lo que se refiere a la realización del tratamiento a temperatura más baja, supone la utilización de métodos de CVD con asistencia de un plasma eléctrico (Radiofrecuencia, microondas, ECR,...) o bien la sustitución del metano, como fuente de carbono, por otro hidrocarburo con menor estabilidad química como por ejemplo etileno o acetileno.

Como es sabido, la descomposición de la molécula de acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) empieza a partir de 400°C [4], esto es, a temperaturas muy inferiores a las requeridas para la descomposición del metano. Por tanto, como se muestra a lo largo del presente capítulo, la utilización de acetileno como fuente precursora de las especies carbonadas necesarias para el crecimiento de las NEs de carbono permite una reducción importante de la temperatura del proceso, que inhibe, de acuerdo con nuestro objetivo, la formación de especies SiO.

Desde la década de los 50 [5], se ha utilizado con éxito la técnica CVD para obtener muy diversos tipos de NEs de carbono. En los últimos años esta técnica ha sido optimizada para el crecimiento de nanotubos de carbono multipared (MWCNTs) [6-7] e incluso monopared (SWCNTs) [8-9]. En el caso particular de los nanotubos de carbono, sus características estructurales dependen de parámetros tales como la naturaleza del gas precursor de los átomos de carbono, el catalizador y su tamaño de partícula, el soporte del catalizador o el tiempo de operación, la naturaleza y flujo del gas portador y la temperatura del proceso.

En este capítulo, se describe el proceso de crecimiento de NEs de carbono (nanotubos y nanofibras) sobre sustratos Ni/Si utilizando acetileno como fuente de los átomos de carbono. Los experimentos y medidas descritos a continuación han sido realizados en la universidad de Friburgo (Suiza) y el equipo CVD utilizado es similar al ya descrito para el crecimiento de las NEs de silicio.

## 5.2 MODELOS DE CRECIMIENTO

El mecanismo de crecimiento que conduce a la formación de nanofibras (CNFs) o nanotubos de carbono (CNTs) ha sido objeto de estudio de numerosos grupos de investigación [5-13]. El modelo de difusión, establecido como mecanismo de crecimiento de los nanotubos de carbono a partir de gases precursores de carbono, tiene su origen en el mecanismo VLS propuesto para la formación de los nanohilos. Según este modelo, las especies gaseosas descomponen sobre la superficie de la gota metálica formando un fundido sobresaturado que precipita progresivamente dando lugar a cilindros concéntricos (MWCNTs). Baker y colaboradores utilizaron técnicas de Microscopía Electrónica *in situ* para observar directamente cómo las partículas metálicas generan CNFs durante la descomposición de acetileno[12]. Mediante el análisis de la secuencia de imágenes grabadas del proceso, midieron la velocidad de crecimiento del material y obtuvieron valiosa información sobre la cinética del proceso. Estas medidas permitieron establecer algunos pasos (fig. 1) que tienen lugar durante el crecimiento de las NEs:

1. Adsorción y descomposición de la molécula de hidrocarburo reactiva sobre la superficie del sustrato.
- 2-3. Disolución y difusión de las especies de carbono a través de la partícula metálica.
4. Precipitación del carbono sobre la superficie de la partícula para formar la estructura de nanofibra.

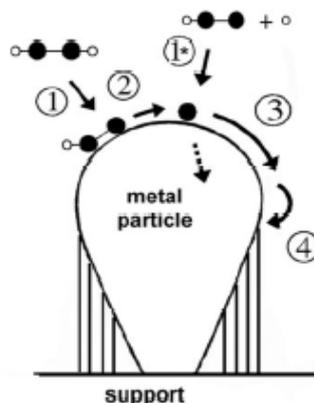


Fig. 1 Esquema del proceso de crecimiento de nanoestructuras de carbono [13]

La cinética de estas etapas determina finalmente la velocidad de crecimiento. Estos procesos se ven limitados por la velocidad de llegada de las especies gaseosas, la velocidad de adsorción y la de descomposición en la superficie del catalizador. Teniendo en cuenta las energías de activación se ha podido determinar que la etapa limitante de la velocidad es la difusión del carbono en la partícula metálica [12]. Aún existen diversas teorías sobre cuál es la fuerza conductora de este proceso, ya que inicialmente se consideraba que era el gradiente de temperatura producido por las reacciones de descomposición exotérmica del hidrocarburo sobre la superficie de la partícula [12]. Actualmente existen nuevas hipótesis [14-18] que señalan al gradiente de concentración de carbono en la isla metálica como responsable del crecimiento de las NEs.

Helveg y colaboradores [19] han mostrado medidas TEM, realizadas in-situ, observando cómo se produce el crecimiento de CNTs a partir de la descomposición de  $\text{CH}_4$  sobre nanocristales de Ni. Detectaron que el crecimiento tiene lugar en etapas sucesivas en las que la partícula catalítica cambia de forma (fig. 2). De acuerdo con estos resultados, la nucleación y crecimiento de las capas gráficas se produce a partir de la continua reestructuración atómica de los bordes del Ni.

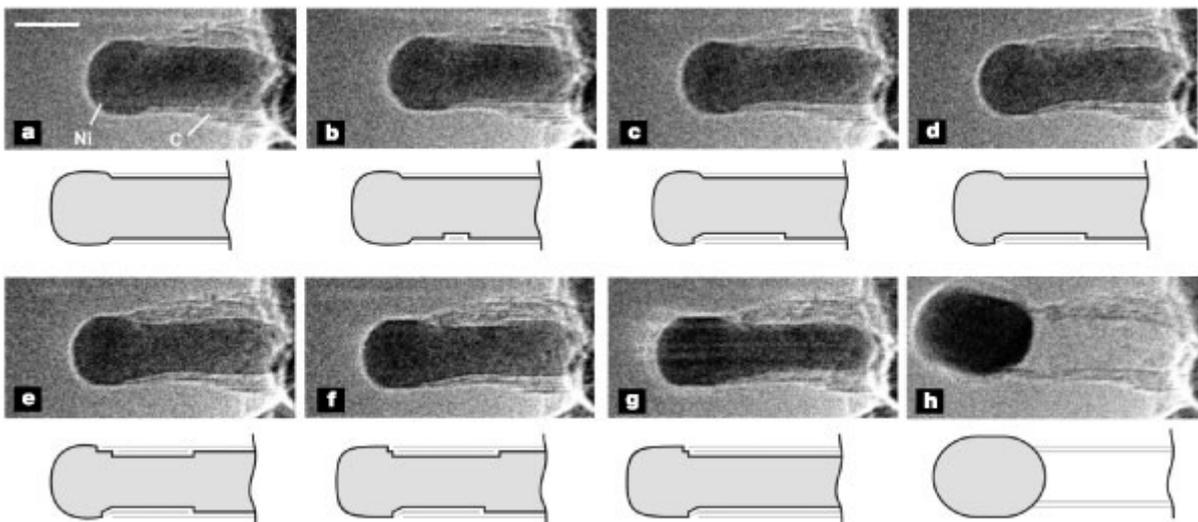


Fig. 2 Secuencia de imágenes de microscopía electrónica de barrido tomadas in-situ que muestran el proceso de elongación/contracción de la partícula de Ni durante el crecimiento de un CNT [19].

Apoyándose en cálculos teóricos de densidades funcionales, los autores proponen un mecanismo que implica la difusión superficial de los átomos de Ni y C e incluye la ruptura de los enlaces de carbono en la superficie del Ni, su incorporación a las láminas de grafeno y difusión en la intercara grafeno-Ni. Además, sus observaciones y cálculos sugieren que la difusión del carbono a través del volumen de la partícula de Ni no es imprescindible, aunque no excluyen totalmente esta posibilidad.

Aunque continúa existiendo una cierta controversia en cuanto al mecanismo de crecimiento de las NEs, los resultados experimentales muestran la existencia de dos modos de crecimiento diferentes (ver Fig.3b): *tipo base*, donde la partícula de catalizador permanece adherida al sustrato y *tipo punta* donde la partícula se despega del sustrato catalizando desde el extremo el crecimiento de la nanoestructura. No existe hasta el momento una explicación satisfactoria sobre el factor determinante de cada uno de estos modos, que incluso pueden

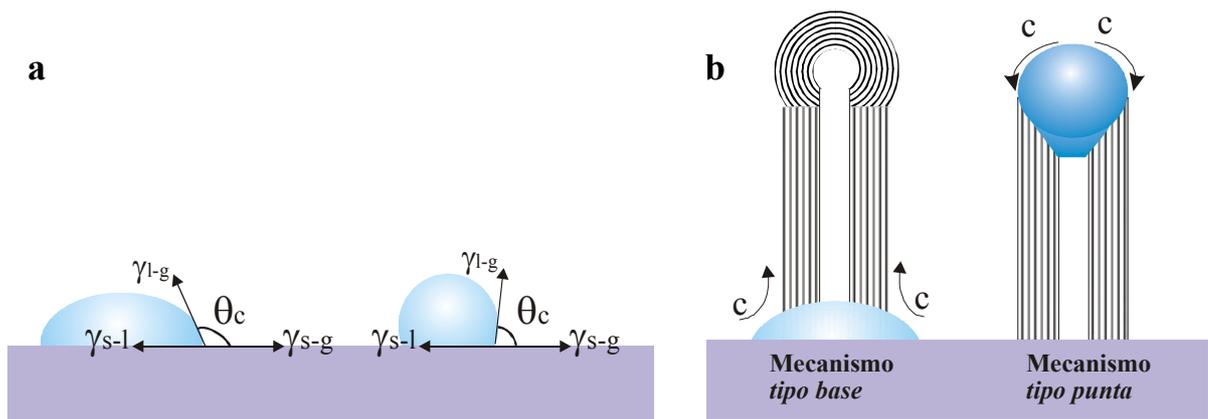


Fig.3 a)Esquema del ángulo de contacto entre el catalizador y la superficie. b)Mecanismos de crecimiento de los nanotubos de carbono según la adhesión de la partícula catalizadora al sustrato.

aparecer de forma simultánea en el mismo experimento. El grupo de Baker[12] ha propuesto que el modo de crecimiento depende de la interacción entre el catalizador y el sustrato, y que tal interacción esta relacionada con el grado de mojado, determinado por el ángulo de contacto entre el catalizador y la superficie del sustrato a la temperatura de crecimiento (fig.3a). Un ángulo grande corresponde a una interacción débil mientras que un ángulo más pequeño es indicativo de una fuerte interacción. La fuerza de esta interacción depende entre otras cosas del material elegido como catalizador y como sustrato. Así por ejemplo mientras el Ni forma un gran ángulo de contacto sobre un sustrato de SiO<sub>2</sub> a 700°C favoreciéndose por tanto el mecanismo de crecimiento *tipo punta* [20], sin embargo con ángulos de contacto menores

como en el caso del Fe y el Co sobre Si, el mecanismo de crecimiento más frecuentemente observado es *tipo base* [21-23]. Además del tipo de material utilizado como catalizador y sustrato, el factor cinético tiene también una fuerte influencia en el mecanismo de crecimiento de las estructuras. Así, utilizando los mismos materiales como catalizador y sustrato (Ni sobre una capa delgada de Ti depositada sobre Si), los CNTs crecen por un mecanismo *tipo punta* por CVD térmico y *tipo base* por PECVD[24].

Un caso particular es el mecanismo de crecimiento de las estructuras conocidas como tipo bamboo-like, cuya estructura interna consiste en varios compartimentos consecutivos en la dirección de crecimiento. Estas estructuras pueden crecer también por un mecanismo *tipo punta* o *tipo base*, y se caracterizan por la formación de láminas de grafeno transversales que conducen a la formación de compartimentos a lo largo del canal interno. C. J. Lee y J. Park han propuesto [25-26] el mecanismo de crecimiento que se presenta en la figura 4. Como se ve

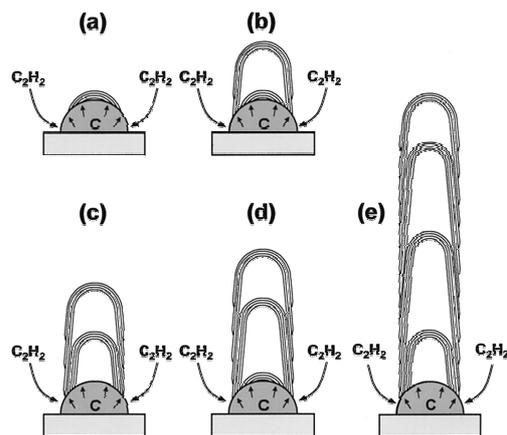


Fig.4 Esquema del mecanismo de crecimiento de estructuras de tipo bamboo-like[25]

en la figura, las NEs crecen por un mecanismo *tipo base*, en donde la partícula catalítica se mantiene adherida al sustrato. Las especies de carbono procedentes de la descomposición catalítica del  $C_2H_2$  se adsorben sobre la superficie de la partícula catalítica, difundiendo a continuación para formar capas gráficas sobre ella. Mientras estas capas se despegan de la partícula por la tensión acumulada bajo la lámina, las especies de carbono adsorbidas en la isla forman simultáneamente nuevas capas gráficas sobre la partícula dando lugar así a la formación sucesiva de compartimentos que son el origen de las estructuras tipo bamboo-like.

### 5.3 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

Como ya se ha mencionado, uno de los factores determinantes del crecimiento de las NEs de carbono es la elección del catalizador. La partícula catalítica es, en primer lugar, responsable de la ruptura de los enlaces de la molécula del precursor, de la adsorción del carbono en su superficie y posterior difusión para formar los planos grafiticos. Elementos como Fe, Co y Ni son conocidos por su gran habilidad para romper y volver a formar enlaces C-C[27-28]. Así mismo, las propiedades del catalizador determinan la velocidad de formación de los planos, su grado de perfección cristalina y la estructura geométrica de la fibra de carbono resultante.

En nuestro caso, los substratos Ni (5nm)/Si utilizados, han sido preparados de forma similar a los de los experimentos anteriores, es decir, se ha depositado una capa de Ni sobre el substrato de Si por “sputtering”.

Teniendo en cuenta que la descomposición eficiente del acetileno tiene lugar por encima de los 400°C, el estudio se centró en el intervalo de temperaturas comprendidas entre 550 y 750°C. En primer lugar se estudió el efecto de la temperatura en la formación de islas o núcleos de activación a partir de la capa metálica. El sistema Ni/Si fue calentado a diferentes temperaturas en dicho intervalo térmico (550, 600, 650 y 750°C) a 0,01 Torr y mantenido a esta temperatura durante 5 min., tiempo de estabilización utilizado antes de la introducción del gas reactivo.

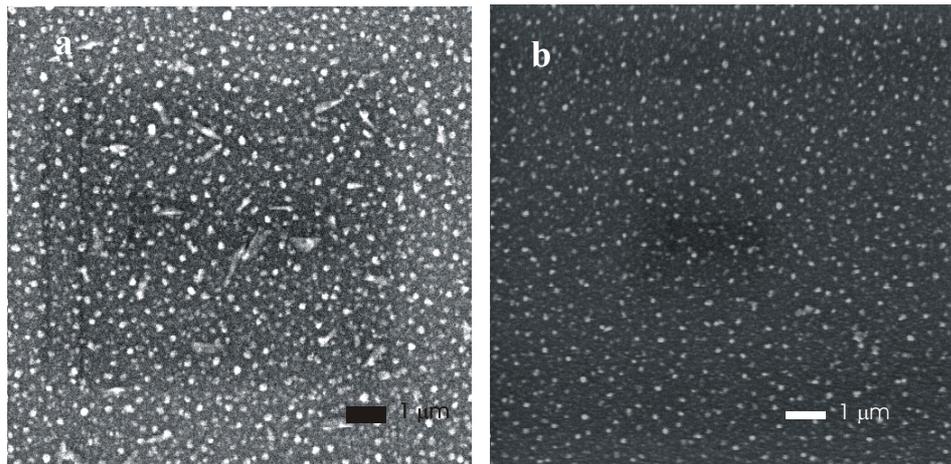


Fig.5 Imagen SEM de la superficie de la muestra calentada a a)550°C; b)700°C.

En la Figura 5 se presentan las imágenes SEM de la superficie del sustrato correspondientes a diferentes tratamientos térmicos. Como se puede apreciar, incluso a la temperatura más baja (550°C), la película de Ni se disgrega durante el calentamiento dando lugar a una distribución homogénea de pequeños núcleos de tamaño nanométrico (200nm) sobre la superficie. El aumento de temperatura hasta 700°C (fig.5b) no introduce modificaciones importantes en la morfología de la superficie salvo una cierta reducción tanto en el tamaño promedio de los núcleos (100nm) como en la densidad superficial de éstos. Cabe destacar que estas características se mantienen incluso a temperaturas más altas, si tenemos en cuenta los resultados obtenidos para los tratamientos a 900 °C en estas condiciones presentados en el Capítulo 3.

Sin embargo, un análisis más detallado de las muestras permite observar, como se ve en la imagen (fig. 6) correspondiente al tratamiento a 650°C, una estructura, en la que se pueden distinguir partículas de dimensiones más reducidas (alrededor de 20-25 nm) junto a los núcleos de mayor tamaño que parecen formados por agregados de éstas. En cualquier caso, dado que en estas condiciones de calentamiento ( $10^{-2}$  Torr) la actividad catalítica de los núcleos está además fuertemente determinada por el estado de oxidación del material, la temperatura del proceso será uno de los factores que más afectan a la naturaleza del material depositado.

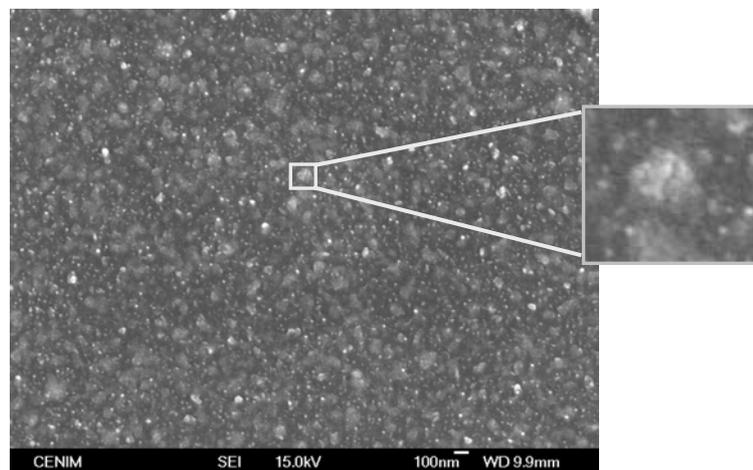


Fig.6 Imagen SEM de la superficie de la muestra calentada a 650°C.

Por otra parte, los resultados de las medidas GDOES (fig.7) de la muestra calentada hasta 650°C, indican que en este caso, a diferencia de lo que ocurría cuando se calentaba hasta

950°C en las mismas condiciones de presión (0,01 Torr), los procesos de difusión son menos intensos y como consecuencia un alto porcentaje de Ni permanece en la superficie.

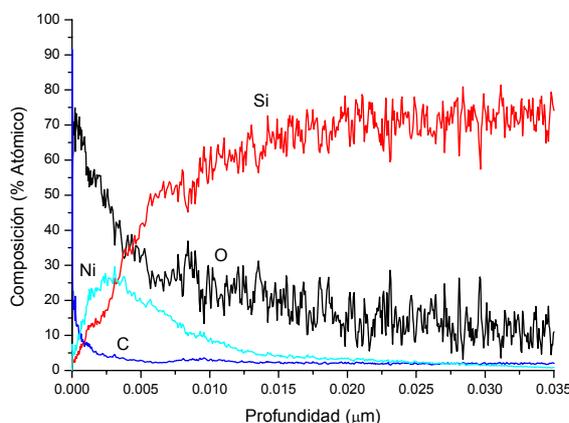


Fig. 7 Resultados GDOES de la muestra calentada hasta 650°C a 0,01 Torr de presión

#### 5.4 CRECIMIENTO DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

Para evaluar el mecanismo de crecimiento de las nanoestructuras de carbono obtenidas en este trabajo, además de considerar la naturaleza y el estado del catalizador es importante, como hemos referido en capítulos anteriores, el estudio del efecto de la temperatura y las condiciones de la atmósfera gaseosa (naturaleza de los gases y presión). En los siguientes apartados se presentan los resultados del estudio del efecto de estas variables en la formación de NEs de carbono sobre el conjunto Ni/Si.

### 5.4.1 Efecto de la temperatura

Interesa señalar los dos aspectos en los que influye la temperatura en el proceso de crecimiento. Por una parte la temperatura afecta a la morfología y estado del catalizador sobre la superficie del sustrato (ver apartado 5.2) y por otra influye en la reactividad de los precursores de carbono, tanto en fase gaseosa como sobre la superficie del catalizador. A continuación se presentan los resultados más destacados obtenidos durante el proceso de crecimiento de NEs sobre Ni/Si, a partir de  $C_2H_2/N_2$  a 375 Torr en el intervalo de temperatura de 550 a 750°C.

Dado que a temperaturas inferiores a 600°C no se observó la formación de depósito, las imágenes SEM que se presentan en la figura 8 muestran las características morfológicas del material obtenido en el rango 600-750°C. A las temperaturas más bajas, 600 y 650°C (figs.8 a y b), se obtiene una mezcla de NEs cilíndricas de diámetro variable y 200-300 nm de longitud.

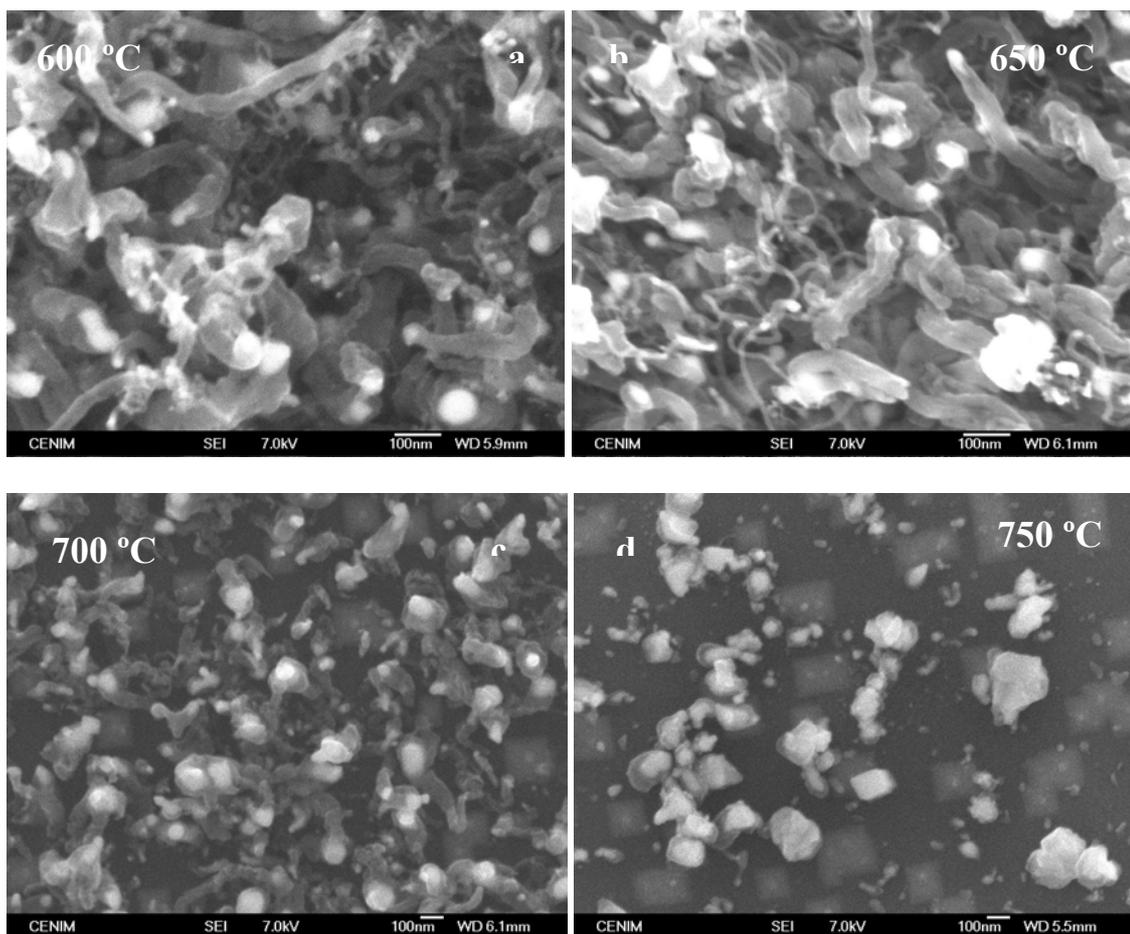


Fig. 8: Imágenes SEM de la superficie de las muestras tratadas a 375 Torr de  $N_2$  y diferentes temperaturas

Entre ellas, cabe distinguir NEs finas de diámetro inferior a 30 nm, y otras más gruesas con diámetro comprendido entre 50 y 80 nm. La mayor parte de las NEs presentan en su extremo un núcleo correspondiente a la partícula catalítica que contiene Ni, lo que sugiere un mecanismo de crecimiento *tipo punta*. En general se observa una cierta correspondencia entre las dimensiones del núcleo catalítico y el diámetro de las NEs, aunque ocasionalmente también se observan diámetros menores, que podrían corresponder a un crecimiento asociado a alguno de los núcleos de menor tamaño que se integran en los aglomerados catalíticos.

La formación de NEs decae sensiblemente a 700°C (fig. 8c) y es prácticamente nula a 750°C (fig. 7d), lo que permite observar la gran dispersión en el tamaño de las partículas catalíticas, que varía desde unos 20 nm (en muy baja proporción) hasta grandes aglomerados del orden de 150-200nm. Estudios recientes de Bronikowski [29] sobre el mecanismo de crecimiento de CNT por CVD catalítico (a partir de  $C_2H_2$ ), han mostrado que a una temperatura fija, la velocidad de crecimiento es constante durante un tiempo limitado, después del cual el proceso se detiene, alcanzando las NEs una longitud máxima. Esta longitud viene determinada por el balance entre dos procesos competitivos, la velocidad de formación de la nanoestructura y la velocidad de desactivación de la partícula catalítica, presentando ambas una dependencia exponencial con la temperatura. Sin embargo existe una cierta dispersión en los valores calculados para las energías de activación obtenidos por diferentes grupos de trabajo [29], lo que hace pensar que ambas velocidades dependen además de otros factores adicionales.

En nuestras condiciones de calentamiento y según este modelo, la ausencia total de NEs detectada para las temperaturas más elevadas parece indicar una rápida desactivación del catalizador, asociada al incremento en el depósito de C (catalítico ó pirolítico) [29] de modo similar a lo que ocurre en el caso de las NEs de Si (Capítulo 4). También es importante considerar que la interacción Ni-Si que se inicia a partir de 700-750°C [30], puede ser determinante en el cambio de las características y propiedades catalíticas de los núcleos de Ni.

Para todas las condiciones estudiadas en este apartado, junto a las NEs que analizamos a continuación, se detecta por TEM otro tipo de estructuras cristalinas de carbono en forma de placas de tamaño micrométrico (Fig.9a) formadas por apilamientos paralelos de láminas de grafeno. Estas estructuras que se forman también durante la etapa de crecimiento de las NEs, son probablemente producto de la pirólisis del hidrocarburo. Por último, de acuerdo con los

resultados obtenidos por TEM (Fig.9b), las NEs de mayor diámetro observadas por SEM (50-80nm), son de naturaleza amorfa.

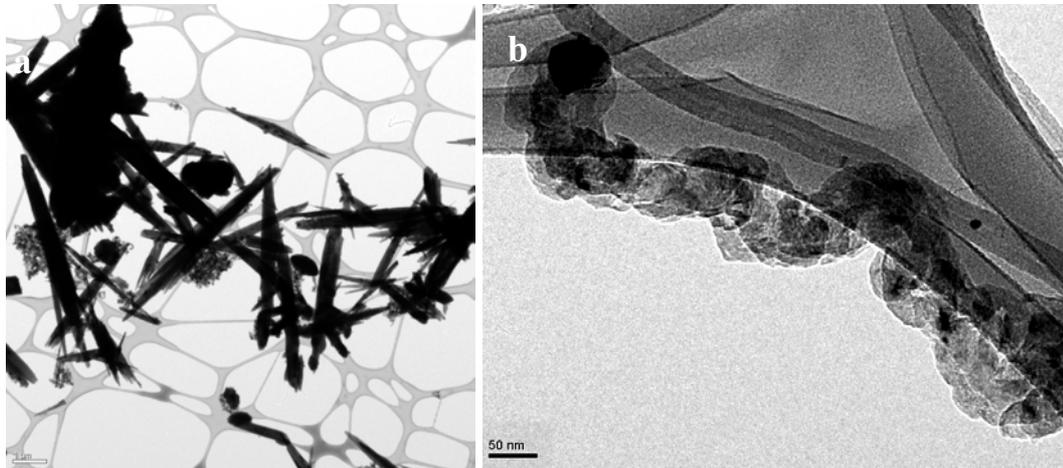


Fig. 9 Imágenes TEM de nanoestructuras obtenidas a 650°C:a) Piezas gráficas; b) Fibras amorfas.

La figura 10 muestra algunas de las imágenes TEM correspondientes a las NEs obtenidas a 600°C, nanofibras con diámetros inferiores a 10 nm y cuyas paredes como se puede apreciar están formadas por el apilamiento de planos de grafeno (en algunos casos se observan entre 10 y 18 capas gráficas) con alto grado de desorden. Frecuentemente los planos de grafeno forman un cierto ángulo con la dirección de crecimiento, lo que determina una gran irregularidad de las paredes así como la obstrucción ocasional del canal interior por planos transversales, dando lugar a la aparición de las denominadas estructuras “bamboo-like” (recuadro fig. 10b).

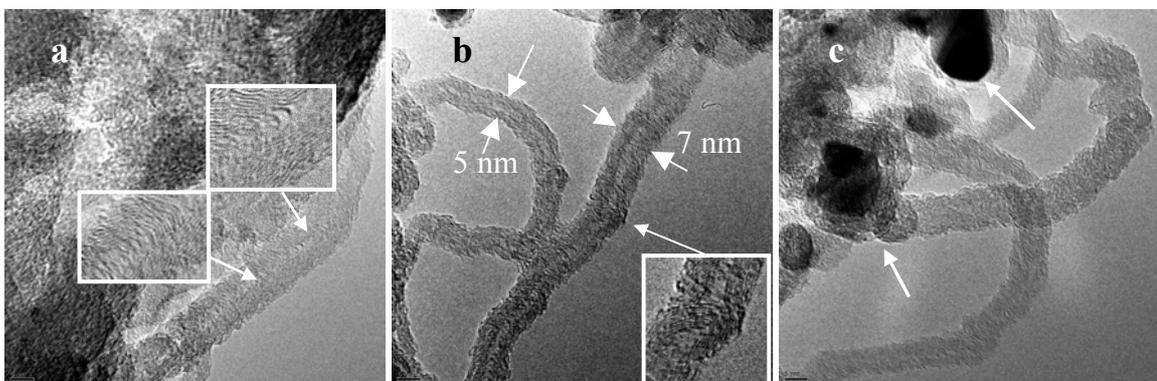


Fig. 10 Imágenes TEM de nanofibras bamboo-like obtenidas a 600°C y 375 Torr deN<sub>2</sub>

Además, la mayor parte de las partículas metálicas pequeñas observadas en las imágenes TEM se encuentran unidas a NEs de diámetro similar, en buen acuerdo con numerosos trabajos recogidos en la bibliografía en los que se establece dicha correspondencia [31-33]. Sin embargo como se puede ver en la figura 11c, las partículas de tamaño mayor (~300 nm) aparecen encapsuladas en un depósito de carbono con estructura grafitica. Este efecto se puede explicar, considerando que las partículas más grandes, debido a su gran diámetro, presentan una interacción superficial más fuerte con el sustrato por lo que resulta poco probable suponer la separación partícula-sustrato, necesaria para la evolución del crecimiento según el mecanismo *tipo punta* que hemos observado (Fig.3b). Estos análisis TEM confirman la mayor actividad de las partículas más pequeñas para catalizar el crecimiento de las NEs de carbono.

A temperaturas más altas (650°C), aunque las imágenes SEM mostraban una gran semejanza en cuanto a morfología y dimensiones del material depositado, las observaciones TEM (figura 11) confirman ciertos cambios en las características estructurales. Como se observa en la imagen, las estructuras con diámetros alrededor de 10 nm, presentan un mayor grado de orden. Los planos grafiticos, que pueden formar hasta 10 capas, mantienen una orientación preferente en la dirección de crecimiento de la NE, y corresponden a la estructura típica de nanotubos multipared (MWCNTs). Aún se aprecia la formación de defectos, que determinan la formación de la estructura “bamboo-like” citada anteriormente. Como se ve en el recuadro de la figura 11, la formación de estos planos transversales aparece frecuentemente asociada a cambios de orientación en la dirección de crecimiento de los planos grafiticos.

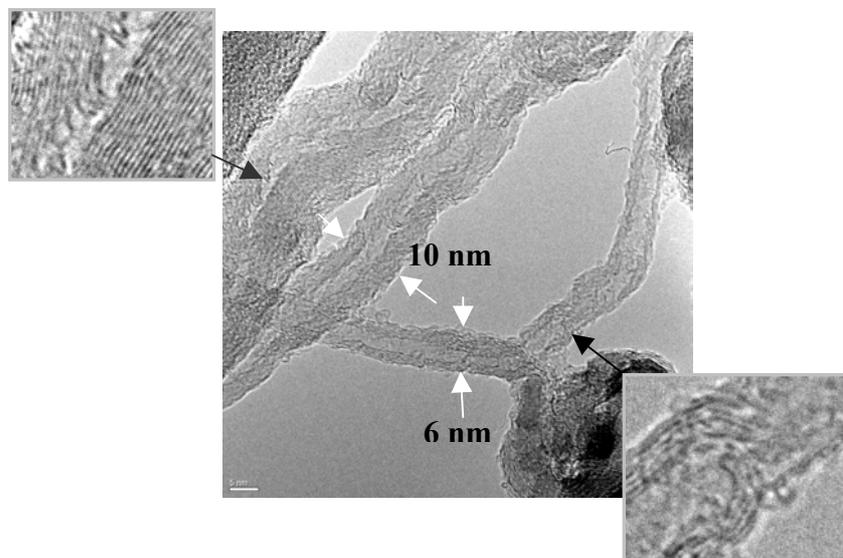


Fig.11 Imágenes TEM de nanotubos crecidos a 650°C, 375 Torr de N<sub>2</sub>

Algunas de las imágenes TEM de las NEs crecidas a 650°C muestran claramente un mecanismo de crecimiento *tipo punta*, no solo en el caso de los MWCNT (fig. 12a) sino también en el caso de las fibras amorfas de mayor tamaño (Fig. 12b).

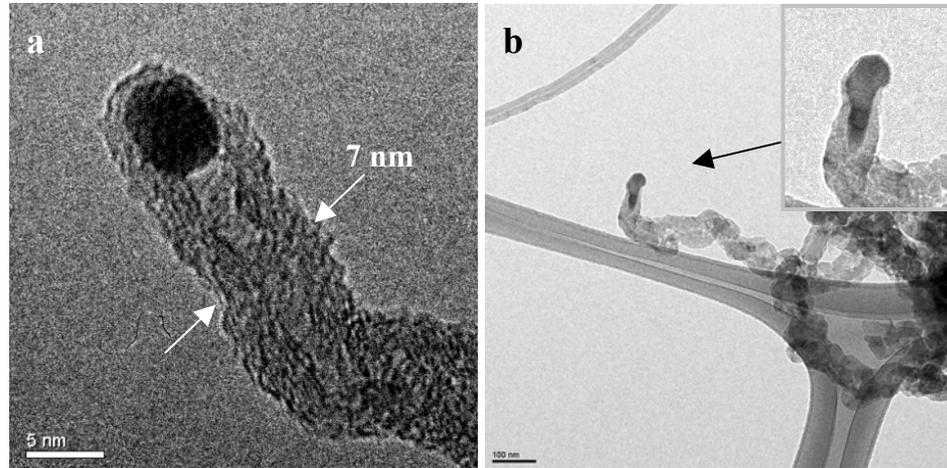


Fig.12 Imágenes TEM de nanoestructuras (nanotubo y nanofibra) crecidas a 650°C y a) 375 Torr; b) 525 Torr de N<sub>2</sub>

Como se comentó en el apartado 5.2, la evolución de la estructura en este mecanismo tiene lugar a expensas de un proceso bien establecido de deformación de la partícula (elongación-contracción) [19], claramente visible en el caso de la partícula de mayor tamaño de las nanofibras (recuadro fig. 11b). En este trabajo, los autores establecen una correlación entre el tamaño de la partícula y la formación de los planos de grafeno, que tiene lugar sobre la superficie del núcleo durante la fase de alargamiento. Las partículas pequeñas de forma esférica, con un alargamiento homogéneo, dan lugar a la formación de planos paralelos a la dirección de crecimiento como muestran claramente las imágenes en la figura 2. Las partículas de mayor tamaño, mostrando una deformación en forma de pera, dan lugar al depósito de planos formando un cierto ángulo con la dirección de propagación, tal como nosotros obtenemos en las estructuras crecidas a 600°C (fig.10). Sin embargo, las dimensiones de éstas (10 nm), sugieren que este comportamiento no depende sólo del tamaño del núcleo como proponen Helveg et al.[19], sino que hay que considerar otros factores adicionales que pueden afectar al proceso de elongación de la partícula (temperatura o composición del núcleo) o a la velocidad de propagación del núcleo durante el crecimiento (entorno, flujo de los gases proveedores de C). En este sentido, en experimentos realizados a 650°C hemos observado la presencia ocasional de NEs de gran longitud (~5 µm) (fig13a) y diámetro tres veces superior (30 nm), con un perfecto alineamiento de los planos grafeno (fig. 13b).

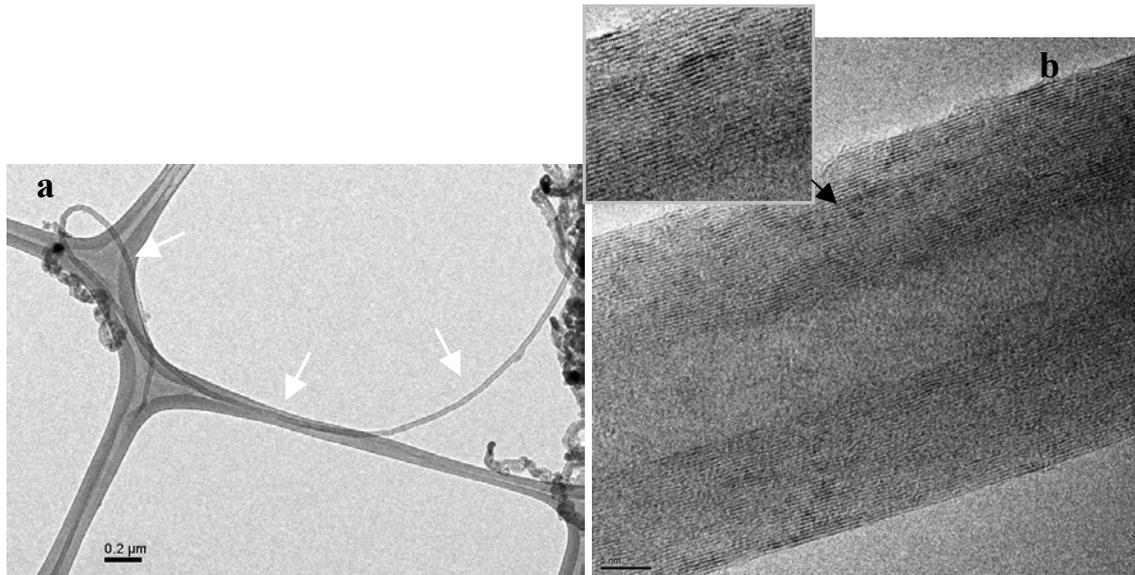


Fig.13 Imágenes TEM de nanotubo de gran longitud obtenido a 650°C y 525Torr de N<sub>2</sub>

Por tanto los resultados obtenidos sugieren una correlación entre el orden de los planos cristalinos y la velocidad de propagación de la partícula catalítica. Para unas condiciones experimentales en las que los factores fundamentales de crecimiento (temperatura, concentración de reactivo, tamaño de núcleo etc.) son fijos, la velocidad de propagación depende adicionalmente de factores de entorno que condicionan la evolución de la estructura, tal como establece el trabajo de S. Pisana et al. [34]. El efecto de algunos de estos factores, como la aplicación de un campo eléctrico, el régimen de flujo, etc. en la orientación y crecimiento de NEs de carbono son ampliamente conocidos.

Por encima de 700°C apenas se observan NEs (Fig.8d), únicamente se pueden ver partículas de Ni dispersas sobre el sustrato. El tamaño de las partículas es mayor cuando la temperatura de trabajo aumenta, así mientras que a 700 °C las partículas tienen un diámetro alrededor de 50 nm, a 750 °C su diámetro llega a ser en torno a los 200 nm. El aumento del tamaño de las partículas con la temperatura es probablemente debido a la mayor movilidad de los átomos de Ni sobre la superficie que tienden a agregarse para disminuir la energía superficial. Como se puede ver en la imagen, estas partículas llegan a adquirir formas geométricas, lo cual refleja su orden interno.

### 5.4.2 Efecto de la presión de $N_2$

El estudio ha sido realizado a  $650^\circ\text{C}$ , temperatura a la que previamente se había obtenido buen rendimiento en el crecimiento de NEs. La presión se ajustó a 187, 375, 525 y 750 Torr de  $N_2$  en cada caso, y posteriormente se introdujeron 2 sccm de  $C_2H_2$  durante 30 min. En un sistema de reactor estanco como el utilizado, la presión de trabajo, que se establece fundamentalmente a expensas del gas diluyente ( $N_2$ ), tiene un efecto directo sobre la concentración de especies de carbono en el sistema. Así, puesto que en todos los casos se introdujo el mismo flujo de  $C_2H_2$  (2 sccm), el aumento de la presión de  $N_2$  implica una disminución de la concentración de carbono disponible en el medio de reacción.

A continuación se presentan las imágenes (SEM y TEM) mostrando los resultados más significativos obtenidos en este apartado. Como se puede observar en la figura 14a, con la presión de  $N_2$  más baja (187 Torr) se forman NEs con diámetros comprendidos entre 40 y 70 nm cuya observación por TEM (fig.14b) muestra una naturaleza maciza y sin orden cristalino. Además de estas fibras amorfas, las imágenes TEM muestran otras estructuras esféricas de naturaleza amorfa y dimensiones variables (50-100 nm) formando aglomerados y mostrando en algunos casos signos de sinterización.

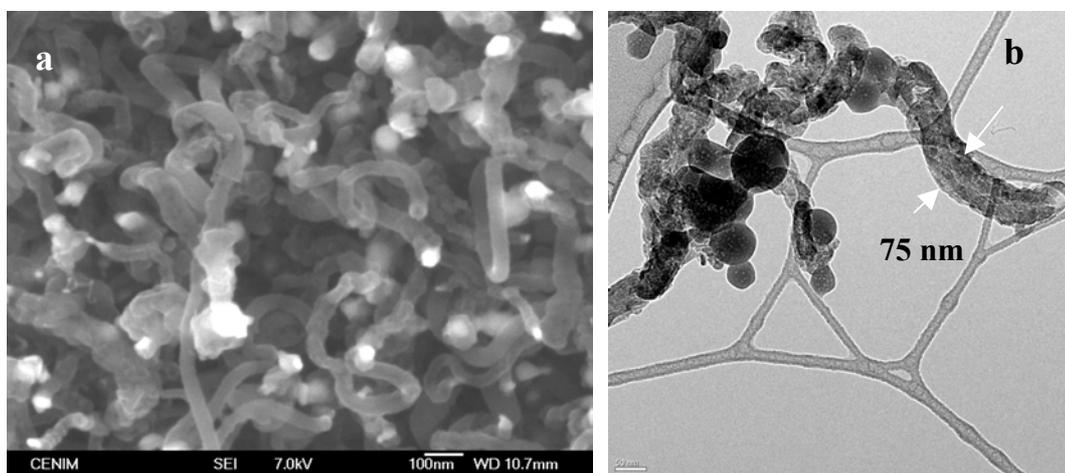


Fig.14 : Imágenes SEM (a) y TEM (b) de nanoestructuras de carbono obtenidas a 187 Torr y  $650^\circ\text{C}$

A presiones superiores (375 y 525 Torr), además de las fibras amorfas de mayor diámetro (fig 9b), se observa la formación de NEs de menor diámetro ( $<40\text{nm}$ ), mayoritariamente entre 10 y 20 nm, como se puede apreciar en la figura 8b en el caso de la presión de 375 Torr. Las imágenes TEM, ya comentadas en el apartado de temperatura (Fig.11), muestran nanotubos de carbono multipared con la orientación de los planos en la dirección de crecimiento, aunque con una elevada concentración de defectos en sus paredes

que incrementa con las dimensiones de la estructura. El aumento de la presión de nitrógeno hasta 525 Torr no introduce cambios apreciables en el comportamiento del sistema, como muestran las imágenes SEM (fig.15a), ni se observan cambios significativos en las características estructurales de las formaciones de menor diámetro ( $d < 30\text{nm}$ ), correspondientes a los MWCNTs (Fig.15b). Las estructuras presentan mayor orden cristalino de las paredes, con

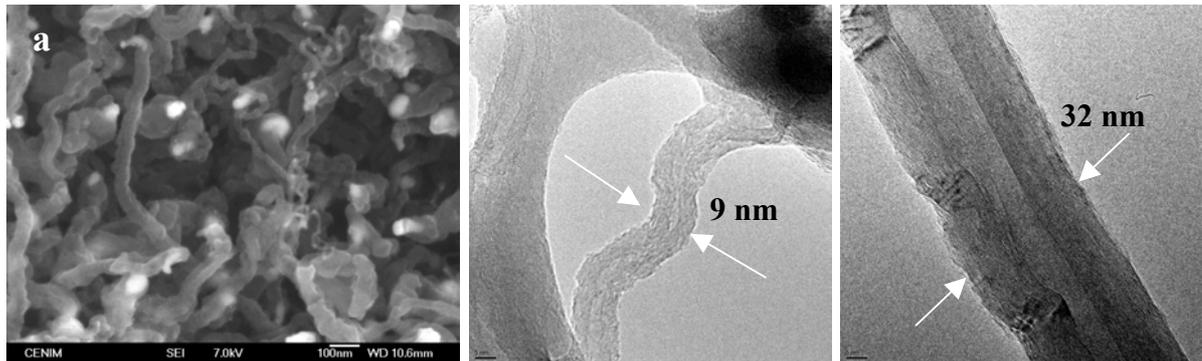


Fig.15 : Imágenes SEM (a) y TEM (b y c) de nanotubos de carbono obtenidos a 525 Torr y 650°C

un buen alineamiento de los planos de grafeno en la dirección de crecimiento, aún cuando se produzcan cambios de orientación, como se puede ver en la figura 15b. En la figura 15c también se muestran algunos defectos de una de las paredes de un nanotubo, en donde es posible ver las láminas de grafeno formando pliegues.

Cuando se aumenta la presión hasta 750 Torr, el efecto que se observa de forma más inmediata (figura 16a) es una drástica reducción en el crecimiento de todo tipo de NEs, independientemente de sus características. Este mismo efecto se confirma en las muestras crecidas a 600°C entre 375 Torr (Fig. 8a) y 750 Torr (Fig. 16b). Por último, en lo que se refiere

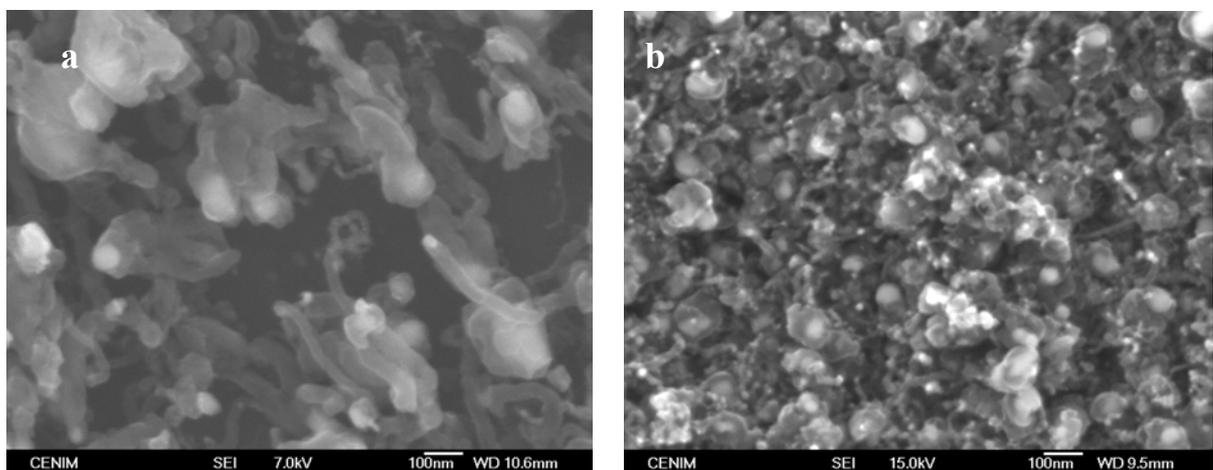


Fig. 16: Imágenes SEM de la superficie de las muestras obtenidas a 750 Torr de  $N_2$  y a) 650°C y b) 600°C

a las características de los MWCNTs, como se puede ver en la figura 17, no se observan diferencias respecto a las observadas previamente (375 y 500 Torr).

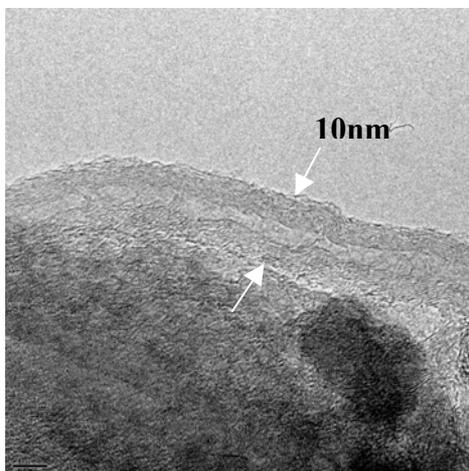


Fig. 17 : Imágenes TEM de las nanoestructuras obtenidas a 650°C y 750 Torr

Por tanto los resultados muestran que el efecto de la presión del medio gaseoso, regulando la concentración de gas reactivo, afecta preferentemente a la velocidad del proceso de crecimiento de las NEs. La variación de la presión de  $N_2$  modula la probabilidad de interacción de las especies reactivas de C con los núcleos catalíticos, controlando el equilibrio entre los diferentes procesos de *adsorción-descomposición/disolución/depósito-formación*. De acuerdo con el modelo propuesto recientemente por Bronikowsky [29], además de la temperatura, la concentración de especies de C aparece como una variable adicional que afecta al equilibrio *formación-desactivación* y determina el crecimiento de las NEs. Una elevada concentración de especies carbonadas (como ocurre a 187Torr) produce la rápida desactivación de los núcleos de menor tamaño que dan lugar al crecimiento de los MWCNTs, obteniéndose únicamente las estructuras de mayor diámetro ( $> 40nm$ ,) que crecen además de forma desordenada o amorfa (NFs). La disminución de la concentración de reactivo asociada al aumento de presión , entre 375-525 Torr, reduce la velocidad de desactivación favoreciendo la formación de las estructuras que aparecen en un rango de dimensiones menores (entre 10 y 40 nm) con mayor grado de orden o cristalinidad (MWCNTs).

Finalmente, a la presión máxima (750 Torr), la velocidad de crecimiento de las NEs es muy baja debido a la disminución de la concentración de carbono. Además, en estas condiciones, hay que tener en cuenta el incremento en el tiempo necesario para alcanzar la

concentración umbral para el inicio del proceso. La suma de ambos efectos da como resultado la obtención de NE en una fase muy inicial, con longitudes muy reducidas.

**5.5 REFERENCIAS**

1. C.Vix-Guterl, P.Ehrburger, *Carbon* **35**(1997)1587-1592
2. T. de los Arcos, F. Vonau, M. G. Garnier, V. Thommen, H.-G. Boyen, and P. Oelhafen, M. Düggelin, D. Mathis, and R. Guggenheim, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) Issue 13, pp. 2383-2385.
3. T. de los Arcos, M. G. Garnier, P. Oelhafen, D. Mathis, J.W. Seo, C. Domingo, J. V. García-Ramos, S. Sánchez-Cortés, *Carbon* **42**(2004) 187-190.
4. C. F. Cullis, N. H. Franklin, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **280**, 1380(1964), 139-152
5. R.T.K. Baker, *Carbon* **27**(1989) 315
6. Y. Soneda, L. Duclaux, F. Béguin, *Carbon* **40**(2002) 955-971;
7. D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, I.N.Ivanov, S. Jesse, G.Eres, J.Y. Howe, *Appl.Phys.Lett.* **83**(2003)1851-1853
8. A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, and H.Dai, *J.Phys.Chem.B* **103** (1999) 6484
9. B.C.Liu, S.C. Lyu, T.J. Lee, S.K. Choi, S.J. Eum, C.W.Yang, C.Y.Park, C.J. Lee, *Chem. Phys.Lett.* **373**(2003) 475-479
10. R.T.K.Baker, *Carbon* **27**(1989)315-323
11. H.Kanzow and A.Ding, *Phys.Rev. B* **60**(1999) 11180
12. R.T.K.Baker, M.A.Barber, R.J. Waite, P.S.Harris, F.S. Feates, *J.Catal.* **26**(1972) 51
13. S. Hofmann,G. Csányi, A. C. Ferrari, M. C. Payne and J. Robertson, *PRL* **95**(2005)036101
14. J. Rostrup-Nielsen and D. L. Trimm, *J.Catal.* **48**(1977) 155
15. A. Sacco, P. Thacker, T. N. Chang and A. T. S. Chiang, , *J.Catal.* **85**(1984) 224
16. P. K. de Bokx, A. J. H. M. Kock, E. Boellaard, W. Klop and J. W. Geus, *J.Catal.* **96** (1985)468
17. I. Alstrup, *J.Catal.* **109**(1988)241
18. J. -W. Snoeck, G. F. Froment and M. Fowles, *J.Catal.* **169** (1997) 240

19. S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen and J. K. Nørskov, *Nature* **427**(2004) 426-429
20. M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, and W. I. Milne, *J.Appl.Phys.* **90** (2001) 5308
21. J. I.Sohn, S.Lee, Y.-H. Song, S.-Y.I Choi, K.-Ik Cho, and K.-S. Nam, *Appl.Phys.Lett.* **78**(2001) 901
22. S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T.W. Tomblor, A. M. Cassell, H. Dai, *Science* **283**(1999)512
23. C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D. J. Werder, and S.Jin, *Appl.Phys.Lett.* **77**, (2000)2767
24. A.V. Melechko, V. I. Merkulov, D.H. Lowndes, M. A. Guillorn and M. L. Simpson, *Chem.Phys.Lett.* **356**(2002)527-533
25. C. J. Lee and J. Park, *J. Phys. Chem B*, **105**(2001), pp 2365 – 2368
26. C. J. Lee and J. Park, *Carbon* **39**(2001) 1891-1896
27. J.-Y. Raty, F. Gygi, G. Galli, *PRL* **95** (2005)096103;
28. S.Hofmann, G.Csányi, A.C.Ferrari, M.C.Payne, J.Robertson, *PRL* **95**(2005) 036101
29. M. J. Bronikowski, *J.Phys.Chem.C* **111**(2007)17705
30. P.S.Lee, D. Mangelinck, K.L.Pey, J.Ding, J.Y.Dai, C.S.Ho, A.See, *Microelectronic Eng.* **51-52**(2000)583-584
31. H. Ago, S. Imamura, T. Okazaki, T. Saito, M. Yumura, and M. Tsuji, *Phys. Chem. B* **109** (2005) 10035–10041
32. G.-H. Jeong, S. Suzuki, and Y. Kobayashi, A. Yamazaki, H. Yoshimura, *J. Appl. Phys.* **98** (2005)124311
33. Z. Li, J. Chen, X. Zhang, Y. Li and K. K. Fung, *Carbon* **40**(2002)409-415
34. S. Pisana et al., *J.Phys.Chem.C* **111**(2007)17249-17253

