



PROYECTO FINAL DE CARRERA
Ingeniería de Materiales

Formación de nanoestructuras de silicio por evaporación térmica y pulverización catódica

Intento de crecimiento de nanohilos de silicio

Víctor Arribas Pardo

Directores: Gemma Garcia Alonso
Iris Moder
Grup de Nanomaterials i Microsistemes
Departament de física
UAB

Bellaterra, Enero 2012

Les sotasignat, Gemma Garcia Alonso, professora agregada de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de la UAB, i Iris Moder.

CERTIFICA:

Que el treball a què correspon aquesta memoria ha estat realitzat sota la seva direcció per en Victor Arribas Pardo.

I per tal que consti firmen la present.

Signat:

Gemma Garcia

Iris Moder

Bellaterra, 27 de Gener de 2012

AGRADECIMIENTOS

Durante el desarrollo del proyecto he contado con el apoyo de diversas personas del grupo GNaM que con sus conocimientos y experiencia me han ayudado a completar el presente estudio.

Y en especial me gustaría agradecer a Gemma Garcia Alonso y a Iris Moder su tutorización a lo largo del proyecto y agradecer también a Marcos Rosado su colaboración durante el servicio de microscopía.

Por último agradecer a mi familia por todo el apoyo que me ha dado a lo largo de estos años en la universidad.

ÍNDICE

1. Introducción general y objetivos	9
2. Estado del arte	13
2.1 El mecanismo de Vapor Liquid Solid (VLS)	14
2.2 Técnicas de crecimiento.....	16
2.2.1 Chemical Vapor Deposition (CVD)	16
2.2.2 Evaporación térmica	19
2.2.3 Molecular Beam Epitaxy (MBE).....	22
2.2.4 Pulverización catódica	23
2.2.5 Ablación láser	25
2.3 Catalizadores	27
3. Técnicas experimentales	29
3.1 Técnicas de depósito	29
3.1.1 Evaporación térmica	30
3.1.2 Pulverización catódica	32
3.2 Técnicas de caracterización	34
3.2.1 Perfilometría	34
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	35
4. Descripción de la metodología	39
4.1 Preparación del sustrato	39
4.1.1 Tratamientos térmicos del catalizador – formación del eutéctico	41
4.2 Crecimiento de las nanoestructuras de silicio	46
4.2.1 Evaporación térmica	47
4.2.2 Pulverización catódica por RF	48

5. Resultados	51
5.1 Tratamientos térmicos del catalizador.....	51
5.1.1 Tratamientos térmicos con oro-silicio	52
5.1.2 Tratamientos térmicos con aluminio-silicio	54
5.2 Crecimientos de nanoestructuras de silicio.....	57
5.2.1 Evaporación de silicio mediante evaporación térmica.....	57
5.2.2 Evaporación de silicio mediante pulverización catódica.....	64
5.2.2.1 Crecimiento sobre Au-Si	64
5.2.2.2 Crecimiento sobre Al-Si	70
6. Coste económico de elaboración	79
7. Conclusiones	81
8. Referencias	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Fotos tomadas con un microscopio electrónico de barrido. Muestra los nanohilos de silicio antes A) y después B) de absorber el litio. [6].....	9
Figura 1.2 Celda fotovoltaica compuesta de 36 matrices de nanohilos de silicio con junta radial p-n. [8].	10
Figura 1.3 Diagrama de los nanohilos de silicio de una celda fotovoltaica. Cada nanohilo de silicio tiene una estrecha unión tipo p-n. La cáscara oscura presenta el silicio tipo n, la interior más clara presenta el silicio tipo p. [9].....	10
Figura 1.4 Diagrama de nanohilos de silicio de tipo n-p-n que forman un transistor. Imagen de [15]	11
Figura 2.1 Esquema de la síntesis aditiva ‘Bottom-Up’	13
Figura 2.2 Esquema de la síntesis sustractiva ‘Top-Down’	14
Figura 2.3 (a) Esquema del mecanismo de crecimiento vapor-liquid-solid (VLS). (b) Imagen que muestra la región de interface entre el sustrato y el nanohilo de silicio, imagen obtenida por un TEM. Partes (b) y (c) [32]	15
Figura 2.4 (a) Esquema de una configuración de CVD a alta temperatura. (b) Imagen de una matriz de hilos catalizados por cobre. Foto de SEM [37].	17
Figura 2.5 (a) Esquema de una configuración de CVD a baja temperatura. (b) Nanohilos de silicio crecidos con catalizador de oro aproximadamente a 430°C. [46]	18
Figura 2.6 (a) Esquema de una configuración de evaporación térmica. (b) micrografía de TEM del grosor de un nanohilo de silicio donde se puede observar el núcleo y la vaina [48]......	19
Figura 2.7 Imágenes FESEM de nanohilos producidos en el equipo de Van Tuan Phan [45].....	20
Figura 2.8 Nanohilos de silicio crecidos con catalizador de oro a 800°C. El silicio ha sido calentado a 1250°C (a) y 1150°C (b). A 1250°C los nanohilos son de longitudes micrométricas con una media de diámetros de 20 a 30nm. Sin embargo, con temperatura de 1150°C los nanohilos conseguidos son mucho más cortos. Las barras de escala de la foto representan 500nm. [46]	20
Figura 2.9 Imagen TEM de un nanohilo de silicio [48].....	21
Figura 2.10 (a) Esquema de una configuración de MBE. (b) Imagen SEM de nanohilos de silicio crecidos por MBE con ayuda de catalizador de oro [57].	22
Figura 2.11 (a) Esquema de una configuración de pulverización catódica. (b) Imagen SEM de Whiskers de Si a un ritmo de deposición de 0,8 nm/s [59]......	23

Figura 2.12 Imagen SEM de nanohilos de silicio crecidos en un sustrato (001) con tricapa Si(15Å)/ Au (8Å) / Si(15Å).[58]	24
Figura 2.13 Imagen SEM de hilos de silicio, crecidos con un ratio de 0,2nm/s [59].....	25
Figura 2.14 (a) Esquema de una configuración de Ablación láser. (b) Imagen TEM de nanohilos crecidos por ablación láser [60].	26
Figura 2.15 Diferentes diagramas de fases de Si con algunos de los catalizadores metálicos más usados. a) Au-Si, b) Al-Si, c) Ag-Si, d) Zn-Si, e) Ti-Si, f) Pd-Si	27
Figura 3.16 Equipo AJA Int ATC 2000, se pueden observar 4 fuentes de pulverización catódica y dos de evaporación térmica	29
Figura 3.2 Esquema del equipo térmico utilizado.....	30
Figura 3.3 Esquema del equipo de pulverización catódica magnetrón utilizado	32
Figura 3.4 Perfilómetro Tencor P15.....	34
Figura 3.5 Microscopio electrónico, modelo MERLIN.....	35
Figura 4.1 Esquema de procesos realizados a lo largo del proyecto.	39
Figura 4.2 Esquema del crecimiento VLS. Fase líquida absorbe silicio y expulsa por la base. La morfología de la gota eutéctica depende de la temperatura y tiempo.....	41
Figura 4.3 Diagrama de fases Au-Si izquierda y Al-Si derecha. Se muestra el punto eutéctico de cada aleación por composición y temperatura.....	42
Figura 4.4 Esquema del procedimiento de la deposición de oro con la utilización de máscara de PS.	43
Figura 4.5 Proceso de deposición de oro con la utilización de máscaras de PS	43
Figura 4.6 Esquemas de la disposición de las capas de silicio y aluminio.	44
Figura 4.7 Esquema de la configuración del sistema de evaporación térmica y pulverización.	46
Figura 5.1 Conjunto de imágenes SEM de tratamientos térmicos en sustratos con oro como catalizador. Se pueden observar los 3 tratamientos térmicos en función de temperatura-tiempo y orientación cristalográfica del sustrato.....	53
Figura 5.2 Imagen SEM comparativa entre señal de electrones secundarios a y señal backscattered b.	54
Figura 5.3 Imágenes SEM de los resultados de los tres tratamientos térmicos a los sustratos monocapa de aluminio, tabla 5.1	55
Figura 5.4 Conjunto de imágenes SEM de tratamientos térmicos en sustratos multicapa de aluminio como catalizador. Se pueden observar los 2 tratamientos térmicos en función de temperatura, tiempo, multicapa y orientación cristalográfica del sustrato.....	56
Figura 5.5 Imágenes SEM de los resultados del ensayo 1 tabla 5.2.....	58

Figura 5.6 Resultados en sustratos (111) y (001) del ensayo 2 tabla 5.2	59
Figura 5.7 Resultados ensayo 3 tabla 5.2, manteniendo temperatura de sustrato durante evaporación a 450°C	61
Figura 5.8 Resultados ensayo 4 tabla 5.2, aumentando temperatura de sustrato durante evaporación a 500°C	62
Figura 5.9 Resultados ensayo 5 tabla 5.2, aumentando temperatura de sustrato durante evaporación a 700°C	62
Figura 5.10 Resultados ensayo1 tabla 5.3 de sustratos sin máscara de esferas de PE. 65	
Figura 5.11 Resultados ensayo 1 tabla 5.3 de sustratos con máscara de PE.	66
Figura 5.12 Resultados ensayo 2 tabla 5.3.	68
Figura 5.13 Resultados ensayo 3 tabla 5.3 de sustratos con máscara de PE.	69
Figura 5.14 Conjuntos imágenes SEM, muestran resultados ensayo VLS1 tabla 5.4	71
Figura 5.15 Imágenes SEM dese una vista oblicua muestran los defectos provocados por el tratamiento HF.	72
Figura 5.16 Resultado del ensayo VLS1 tabla 5.4 en sustratos sin tratamiento HF	73
Figura 5.17 Imágenes SEM de los resultados en sustratos bicapa del ensayo VLS2 de la tabla 5.4	74
Figura 5.18 Imágenes SEM de los resultados en sustratos tricapa del ensayo VLS2 de la tabla 5.4	75
Figura 5.19 Imágenes en detalle de los montículos formados de material eutéctico.	76
Figura 5. 20 Esquema del proceso de la formación de capas gradiente y como se emplea la máscara en la primera evaporación para conseguir sustratos bicapa y tricapa.	77
Figura 5.21 Conjunto de imágenes SEM donde se puede compara la influencia del gradiente y la utilización de sustratos bicapa y tricapa. Muestra los resultados del ensayo VSS1 de la tabla 5.4	78
Figura 6.17 Gráfico 3D del análisis de costos	80

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1 Tratamientos térmicos aplicados en sustratos de silicio con 2 nm de oro de catalizador	43
Tabla 4.2 Tratamientos térmicos aplicados a sustratos de silicio con aluminio de catalizador	45
Tabla 4.3 Resumen de parámetros de las evaporaciones térmicas realizadas en el proyecto.....	48
Tabla 4.4 Resumen de parámetros de las pulverizaciones catódicas realizadas en el proyecto.....	49
Tabla 4.5 Parámetros utilizados en el ensayo por método VSS.....	49
Tabla 5.1 Conjunto de tratamientos térmicos realizados.....	51
Tabla 5.2 Parámetros utilizados en las evaporaciones térmicas en sustratos Au-Si.....	58
Tabla 5.3 Parámetros utilizados en las pulverizaciones catódicas en sustratos Au-Si....	64
Tabla 5.4 Parámetros utilizados en las pulverizaciones catódicas en sustratos Al-Si.....	70
Tabla 6.1 Coste desglosado del proyecto	79

1. INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS.

En las últimas décadas, se ha venido demostrando que trabajar en escala nanométrica permite obtener mejores y/o novedosas propiedades en los materiales, ya sean mecánicas, eléctricas, térmicas u ópticas [1-5] que abren posibilidades a nuevas aplicaciones y dispositivos.

Uno de los nuevos materiales nanotecnológicos que ha sido ampliamente estudiado por sus posibilidades en el uso en baterías, células fotovoltaicas, dispositivos electrónicos y termoeléctricos son los nanohilos de silicio, en los que centraremos la atención en este estudio.

En el sector de las baterías, se ha conseguido multiplicar por diez la capacidad de carga de las típicas baterías de iones de litio gracias a los nanohilos de silicio [6,7]. Se sabe que el silicio presenta una mayor capacidad de almacenamiento que el carbón, material normalmente utilizado, pero que debido a su gran expansión y contracción durante la inclusión y liberación del litio, presenta deficiencias eléctricas y mecánicas inaceptables que limitan su aplicación. Con el uso de ánodos formados por nanohilos de silicio (figura 1.1) se puede mantener y hasta aumentar la superficie activa del ánodo mejorando así su capacidad de almacenamiento y evitando, al mismo tiempo, los problemas mecánicos anteriormente descritos.

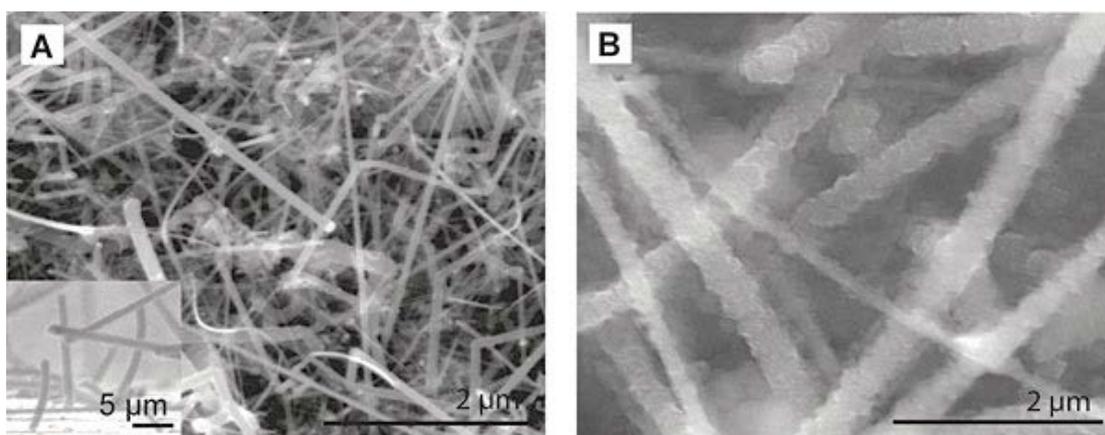


Figura 1.1 Fotos tomadas con un microscopio electrónico de barrido. Muestra los nanohilos de silicio antes A) y después B) de absorber el litio. [6]

En el caso de las aplicaciones fotovoltaicas, la mayoría de placas solares están basadas en el uso de silicio monocristalino en el cual se requiere un silicio ultra puro de 100 micrómetros de espesor, lo que resulta caro [8], otra posibilidad son las placas policristalinas, más económicas pero con una importante reducción de la eficiencia. Las nuevas celdas fotovoltaicas basadas en nanohilos de silicio, tienen una mayor eficiencia ofreciendo un mayor rendimiento debido, en parte, al aumento

del área efectiva. Así mismo, utilizando células fotovoltaicas formadas por bosques de nanohilos concéntricos de silicio p-n, donde el exterior del nanohilo es tipo n y el núcleo tipo p (figura 1.2), cada hilo actúa por si solo como una pequeña celda fotovoltaica. Esta geometría (figura 1.3), además, permite una mejora de la eficiencia en el transporte de cargas al ser una unión entre semiconductores tipo p y tipo n mucho más corta [9,10] y por otro lado mejora las propiedades antirreflejantes del material, lo que permite una mayor absorción de la luz e incremento del rendimiento [11].

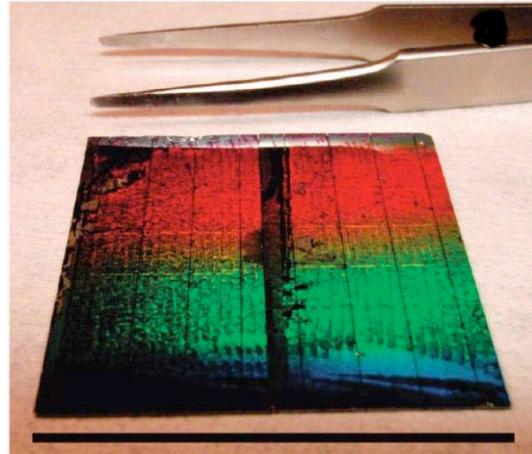


Figura 1.2 Celda fotovoltaica compuesta de 36 matrices de nanohilos de silicio con junta radial p-n. [8].

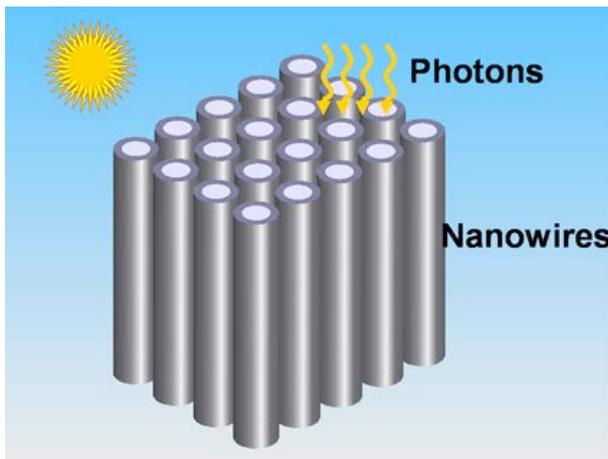


Figura 1.3 Diagrama de los nanohilos de silicio de una celda fotovoltaica. Cada nanohilo de silicio tiene una estrecha unión tipo p-n. La cáscara oscura presenta el silicio tipo n, la interior más clara presenta el silicio tipo p. [9].

Los nanohilos de silicio también resultan muy interesantes en la industria electrónica, sobre todo en la fabricación de todo tipo de micro y nanodispositivos electrónicos para procesadores, memorias, sensores, etc. [12-14]. En el caso de procesadores se espera que el uso de los nanohilos reduzca el consumo eléctrico lo que en primera instancia es una gran ventaja para equipos portátiles pero además reducirá la generación térmica [15]. Por otro lado, en el ámbito de los sensores, estos se pueden realizar con mejores sensibilidades. Por ejemplo se han producido sensores que detectan la proteína troponin-T (cTnT) que pueden ser muy útiles para alertar de riesgo de infarto de miocardio. [16]

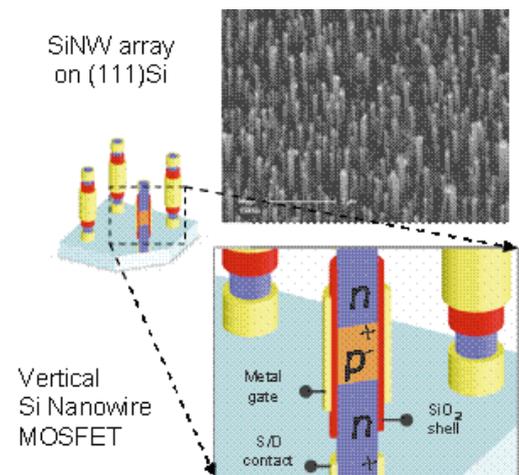


Figura 1.4 Diagrama de nanohilos de silicio de tipo n-p-n que forman un transistor. Imagen de [15]

En el campo de los materiales termoeléctricos, los nanohilos y especialmente los nanohilos de silicio, también están siendo ampliamente investigados ya que se ha demostrado [17-20] que, o bien reduciendo el diámetro del nanohilo por debajo de 50 nm o bien aumentando su rugosidad, se puede mejorar la figura de mérito del silicio “bulk” hasta obtener ZT de 0.6 a temperatura ambiente.

Como se mostrará en el siguiente apartado, existen varias metodologías para obtener nanohilos de silicio. En la mayoría de casos, se obtienen utilizando una metodología “bottom-up” donde el crecimiento se produce a partir de la fase vapor por el mecanismo VLS (Vapor-Solid-Liquid) principalmente en equipos CVD (Chemical Vapor Deposition) o MBE (Molecular Beam Epitaxy).

El objetivo del presente proyecto consiste en estudiar la viabilidad de la síntesis de nanohilos de silicio mediante técnicas físicas de crecimiento en fase vapor, más comunes que el CVD y el MBE, como son la evaporación térmica y la pulverización catódica. El objetivo propuesto es por lo tanto muy ambicioso ya que solo un grupo de investigación ha conseguido, al menos de forma reproducible, obtener nanohilos de silicio con equipos y técnicas como las utilizadas en este trabajo. En caso de éxito, se conseguiría

obtener nanohilos utilizando técnicas más simples y menos costosas y medioambientalmente compatibles, sobre todo si las comparamos con la técnica CVD.

El trabajo se centrará por lo tanto en un estudio exhaustivo del efecto de los parámetros experimentales, dentro de las limitaciones marcadas por el equipo existente en el GNaM (Grupo de Nanomateriales y Microsistemas); sobre el crecimiento de nanoestructuras o nanohilos de silicio mediante evaporación térmica y pulverización catódica. La morfología de las nanoestructuras obtenidas será principalmente caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido.

La presente memoria se estructura por lo tanto en diferentes apartados, i) un estudio del estado del arte del crecimiento de nanohilos de silicio a partir de fase vapor que nos permitirá determinar el tipo y rango de parámetros a estudiar; ii) un segundo apartado donde se describirán las diferentes técnicas experimentales utilizadas, ya sea de preparación como de caracterización, iii) un apartado en el que se describirán las diferentes metodologías utilizadas, fruto del conocimiento adquirido a partir de la bibliografía y adaptadas según las limitaciones de los equipos experimentales disponibles, iv) una presentación de los resultados obtenidos, discutiéndolos y extrayendo las conclusiones más remarcables sobre el efecto de los diferentes parámetros utilizados en el crecimiento de las nanoestructuras que nos llevará a V) unas conclusiones finales del trabajo.

Se presentará, para acabar, un estudio del coste económico del desarrollo del presente proyecto.

2. ESTADO DEL ARTE SOBRE MÉTODOS Y MATERIALES PARA CRECIMIENTO DE HILOS DE SILICIO.

Los nanohilos de silicio fueron estudiados por primera vez en 1957 por Treuting y Arnold [21] quienes presentaron un método de síntesis para la obtención de whiskers de silicio orientados en la dirección $\langle 111 \rangle$. En aquellos tiempos, whiskers era la palabra común para designar filamentos ya fueran a escala micrométrica como nanométrica. El término nanohilos surgió más recientemente al aparecer la terminología propia relacionada con la nanociencia y nanotecnología. Típicamente un nanohilo es un whisker con un diámetro inferior a un centenar de nanómetros. Siete años más tarde de la publicación de Treuting y Arnold, las investigaciones sobre hilos de silicio empezaron a tener relevancia y fue en el trabajo de Wagner y Ellis [22] donde se sintetizaron por primera vez los nanohilos utilizando el mecanismo descrito como VLS (Vapor Liquid Solid). A mediados de los 90, aparece una segunda etapa de gran interés en la investigación de nanohilos de silicio ya que se descubrió su uso y nuevas propiedades en microelectrónica [23,24].

Para sintetizar la amplia bibliografía relativa a la síntesis de nanohilos, en esta memoria se presentan los trabajos más relevantes así como aquellos más afines y útiles al objetivo propuesto.

Independientemente de las técnicas utilizadas en el proceso de fabricación de los nanohilos, como en la mayoría de nanoestructuras, existen dos grandes aproximaciones: las técnicas de síntesis Bottom-Up, de crecimiento aditivo y Top-Down, sustractivo. En el caso, del crecimiento Bottom-Up de nanohilos de silicio, se parte de un sustrato base en donde crece el material por la adición de materia en dirección perpendicular a la base o en otras direcciones según la orientación cristalográfica de mayor estabilidad o velocidad, figura 2.1.



Figura 2.1 Esquema de la síntesis aditiva 'Bottom-Up'

En cambio la aproximación Top-Down parte de la erosión de material que se quiere obtener en la nanoforma ya existente mediante técnicas de extracción o destrucción, por ejemplo técnicas de grabados (etching), figura 2.2. El uso de máscaras de protección local durante el ataque permite definir las formas y dimensiones.



Figura 2.2 Esquema de la síntesis sustractiva 'Top-Down'

Por la limitación de tiempo y por que presenta un mayor interés tecnológico, así como porque se suelen conseguir diámetros de hilos más pequeños, en el presente proyecto se planteó únicamente el crecimiento del tipo aditivo (bottom-up). A continuación se detalla el estado del arte de las técnicas bottom-up más usuales en el crecimiento de nanohilos clasificándolas según las técnicas y metodologías utilizadas.

2.1 EL MECANISMO DE VAPOR-LIQUID-SOLID (VLS)

Este mecanismo fue propuesto por primera vez por Wagner y Ellis a mediados de los 60 como técnica clave para el crecimiento de nanohilos "bottom-up". La descripción del mecanismo de VLS está basado en dos observaciones: i) la adición de ciertas "impurezas" metálicas como requisito indispensable para el crecimiento de hilos de silicio así como ii) la presencia en el extremo de los hilos, de pequeños glóbulos de la "impureza" utilizada. Ellis y Wagner dedujeron que el glóbulo de impureza debía de estar involucrado en el crecimiento de los hilos, actuando como lugar preferente de absorción y difusión de los átomos de silicio, es decir actuando como un catalizador promotor del crecimiento.

A partir de ahí, la metodología clásica VLS se realizó depositando capas de oro (Au) sobre sustratos de silicio y sometiendo al conjunto a temperaturas por encima de la temperatura de formación del eutéctico (363°C en el caso Au-Si) para generar así la fase necesaria [24,25]. Exponiendo el sustrato, en estas condiciones, a un aporte constante de silicio en fase vapor, ya sea mediante evaporación directa de silicio o

mediante el uso de precursores de silicio gaseosos - como por ejemplo silano SiH_4 o tetracloruro de silicio SiCl_4 - se aumenta la proporción de silicio en la gota por encima de su concentración eutéctica. Esta supersaturación en silicio da lugar a una expulsión del silicio del eutéctico que solidifica en la base [22] (Figura 2.3). Este proceso de crecimiento continuo tiene una cinética de reacción más elevada que el del crecimiento directo del silicio en la zona del sustrato donde no existe la gota de material eutéctico, lo que permite el crecimiento de hilos con un “aspect-ratio” importante. El diámetro del hilo dependerá entre otros parámetros del diámetro de la gota de catalizador utilizada.

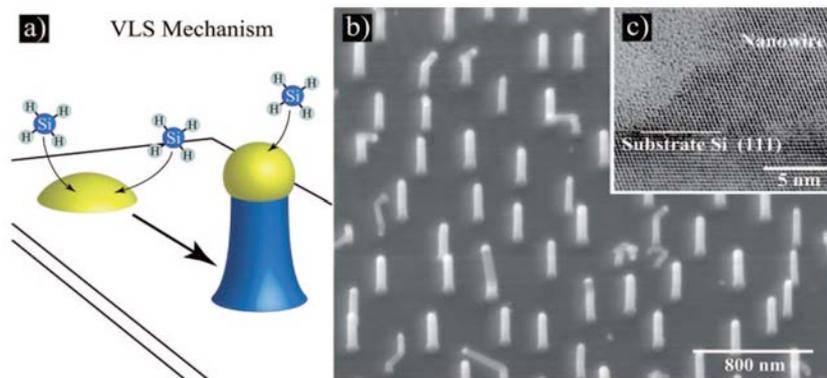


Figura 2.3 (a) Esquema del mecanismo de crecimiento vapor-liquid-solid (VLS). (b) Imagen que muestra la región de interface entre el sustrato y el nanohilo de silicio, imagen obtenida por un TEM. Partes (b) y (c) [32]

El nombre de VLS (Vapor Liquid Solid) hace por lo tanto referencia al hecho que el silicio en forma inicial de vapor pasa a través del líquido eutéctico y finalmente termina como un sólido. Análogamente el nombre del mecanismo VLS también ha dado nombre a otros métodos de crecimiento como por ejemplo el VSS (Vapor Solid Solid). Este se produce cuando el crecimiento del hilo se realiza mediante un catalizador en estado sólido en lugar de líquido debido al uso de temperaturas de reacción por debajo del eutéctico. Ambos métodos son capaces de ofrecer un buen crecimiento de hilos de silicio y la utilización de un mecanismo u otro depende del material usado como catalizador y de sus temperaturas de cambio de estado sólido-líquido [26-27].

Es difícil determinar que mecanismo de crecimiento es mejor, y en muchos artículos no queda claro que mecanismo es realmente el que tiene lugar. Normalmente, la utilización de un catalizador en estado líquido hace que la tensión superficial haga crecer el diámetro de la gota y acostumbra a estar relacionado con resultados de hilos más gruesos [28], pero al mismo tiempo presenta una cinética de crecimiento más rápida ya que la difusión del silicio en un líquido es mayor que en un sólido [29].

Asimismo, aunque el mecanismo sea el VLS o VSS, existen diferentes técnicas de crecimiento en fase vapor que utilizan dichos mecanismos, de ahí que en muchos casos se confunda técnica y mecanismo. Las técnicas diferirán en la manera en la cual se obtiene el silicio en fase vapor, a partir de ahí se produce un crecimiento VLS o VSS en función de los materiales utilizados como catalizadores y de la temperatura de reacción, entre otros.

En todos los casos, al ser un crecimiento en fase vapor y a altas temperaturas se utilizarán equipos de vacío medio a alto; así mismo para evitar oxidaciones ya sea de la superficie del sustrato silicio o del catalizador, generalmente el depósito del catalizador, su posterior tratamiento térmico y la evaporación de silicio se realizan de manera consecutiva en la misma cámara, sin exponer la muestra al aire.

Los nanohilos de silicio crecidos por este método crecen de forma epitaxial siguiendo la orientación $\langle 111 \rangle$ de sustrato, energéticamente más favorable para el crecimiento VLS. Así en el caso de utilizar como sustrato obleas de silicio (001) los hilos crecerán a $54,7^\circ$ mientras que en el caso de utilizar obleas (111) crecerán perpendicularmente a la superficie.

2.2 TÉCNICAS DE CRECIMIENTO

2.2.1 Chemical Vapor Deposition (CVD)

En el proceso CVD [30-42], contrariamente a las técnicas PVD, no se parte directamente del silicio sino de un precursor volátil gaseoso de silicio, como por ejemplo silano o tetracloruro de silicio, que es transportado hacia la superficie del sustrato donde reacciona si las condiciones de temperatura y presión son las correctas. Si el vapor llega a una zona donde exista una gota de eutéctico, el silicio difundirá en el interior de la gota como se ha descrito anteriormente, produciendo un crecimiento rápido de hilos.

En la producción de nanohilos de silicio, la técnica de CVD se puede clasificar en: alta temperatura y baja temperatura. La elección viene dada por el tipo de gas utilizado como precursor. La temperatura aplicada influirá en el crecimiento y morfología de los nanohilos.

CVD alta temperatura

Esta técnica es normalmente utilizada con los precursores que contienen Cloro (Cl), como por ejemplo el tetracloruro de silicio (SiCl_4). Consecuentemente, este tipo de precursores necesitan temperaturas más elevadas para poder descomponerse en la superficie de la gota. La temperatura de crecimiento suele estar entre 800°C [30,31] y 1000°C [32,33]. Temperaturas mucho más altas que las utilizadas normalmente en crecimientos con silano (SiH_4), uno de los precursores más utilizado, con el que pueden llevarse a término crecimientos con temperaturas, del orden de 600°C [34-36] que se considera baja temperatura.

Los experimentos de crecimiento de hilos de silicio a alta temperatura son normalmente realizados en reactores tubulares a alta temperatura [31,37] (figura 2.4), con un flujo de hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y un gas inerte.

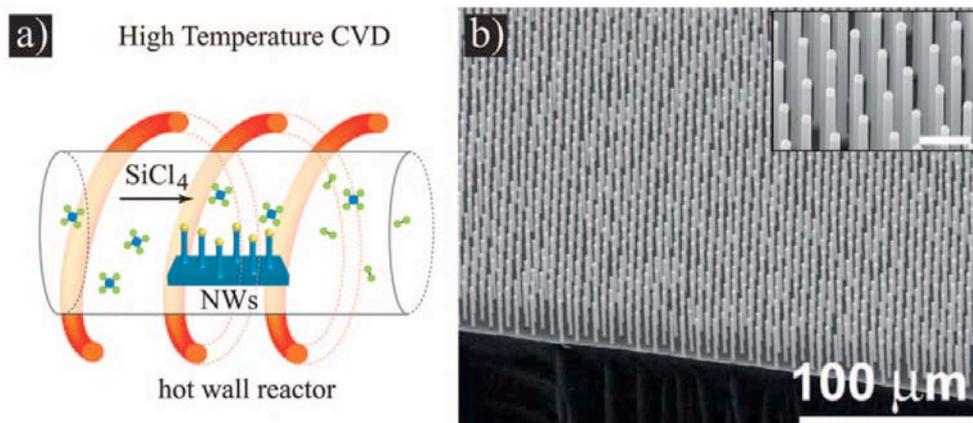


Figura 2.4 (a) Esquema de una configuración de CVD a alta temperatura.
(b) Imagen de una matriz de hilos catalizados por cobre. Foto de SEM [37].

Las altas temperaturas de este tipo de proceso pueden ayudar a aumentar las velocidades de crecimiento. Este crecimiento es normalmente del orden de $\mu\text{m}/\text{min}$ [32,37,38] o incluso $\mu\text{m}/\text{s}$ [33]. Otro efecto relacionado con la utilización de altas temperaturas depende de la difusión del catalizador metálico que puede aglomerarse aumentando el diámetro final del hilo [39,40].

CVD baja temperatura

Se considera deposición CVD a bajas temperaturas cuando se realizan a temperaturas inferiores a 700°C. El precursor más utilizado en esta técnica es el silano (SiH_4) y menos frecuentemente el disilano (Si_2H_6). A diferencia del tetracloruro de silicio, el silano puede descomponerse a 350°C y por lo tanto el punto eutéctico está cubierto entre 363°C y 700°C. El gran inconveniente del silano y disilano, respecto al SiCl_4 , es el gran potencial explosivo que presenta en contacto con aire. Por eso trabajar con silano requiere una gran precaución.

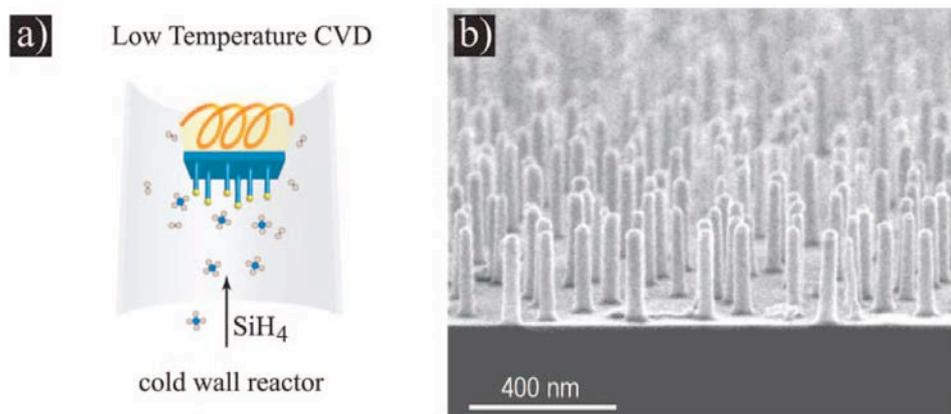


Figura 2.5 (a) Esquema de una configuración de CVD a baja temperatura. (b) Nanohilos de silicio crecidos con catalizador de oro aproximadamente a 430°C. Foto de SEM, [46]

Los nanohilos producidos en esta técnica (figura 2.5) pueden variar desde pocos nanómetros hasta bastantes micrómetros. La orientación dominante de hilos de diámetro de más de 50nm es $\langle 111 \rangle$ [41-42]. Las ventajas por lo tanto del crecimiento de CVD a bajas temperatura son la gran variedad de longitudes y diámetros de los hilos crecidos sobre sustratos de silicio. Sin embargo uno de los mayores inconvenientes del crecimiento epitaxial de nanohilos de silicio es la aparición de pequeñas variaciones de la direccionalidad cristalográfica, en especial para diámetros inferiores a 50nm [42].

2.2.2 Evaporación térmica

En este método [43-49], el silicio u óxido de silicio en estado sólido es evaporado mediante aumento de temperatura hasta que se produce su sublimación o evaporación, según el material, los parámetros variarán.

En ambos casos el aumento de temperatura se realiza haciendo pasar una corriente eléctrica por una resistencia que se usa de crisol donde está situado el silicio sólido a evaporar. El vapor se desplaza hasta alcanzar el sustrato que se encuentra situado encima o, si hay un flujo de gas, cerca del evaporador, ver figura 2.6. De esta manera se producirá un crecimiento selectivo allí donde tenga lugar el mecanismo VLS [43,45].

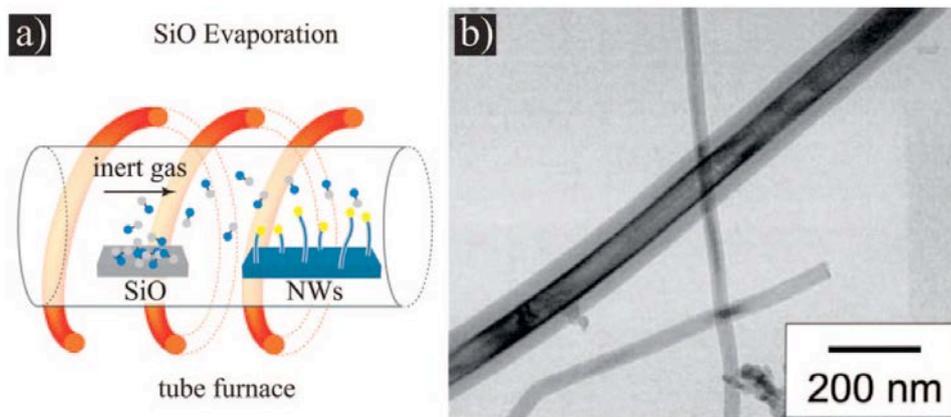


Figura 2.6 (a) Esquema de una configuración de evaporación térmica. (b) micrografía de TEM del grosor de un nanohilo de silicio donde se puede observar el núcleo y la vaina [48].

Probablemente la mayoría de investigaciones de evaporación térmica se han centrado en la evaporación directa de silicio, y casi todos se han basado en la utilización de oro como catalizador.

Por ejemplo, en el equipo de Van Tuan Phan [45] con esta técnica se han producido nanoestructuras con diámetros de entre 30 y 120 nm y longitudes de 300 a 400 nm. Estos han sido producidos en una cámara purgada con un flujo de argón muy puro y han calentado el ambiente hasta 1200°C con una velocidad de 10°C/min. La atmosfera controlada de argón ronda flujos de entre 50 sccm y 100 sccm (figura 2.7).

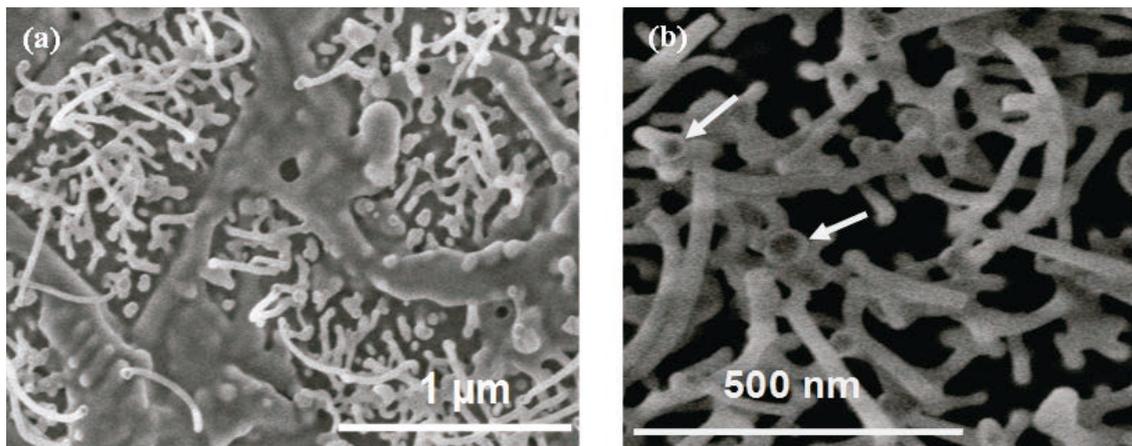


Figura 2.7 Imágenes FESEM de nanohilos producidos en el equipo de Van Tuan Phan [45]

Por otro lado el equipo de A. Colli [46] han conseguido nanohilos de entre 20 y 30 nm de diámetro en una cámara con presión base de $7,5 \times 10^{-4}$ Torr, con una temperatura de crecimiento de entre 700 a 900°C y la evaporación de silicio se ha realizado entre 1150 y 1250°C transportando el vapor con un flujo de argón de 100 sccm. (figura 2.8).

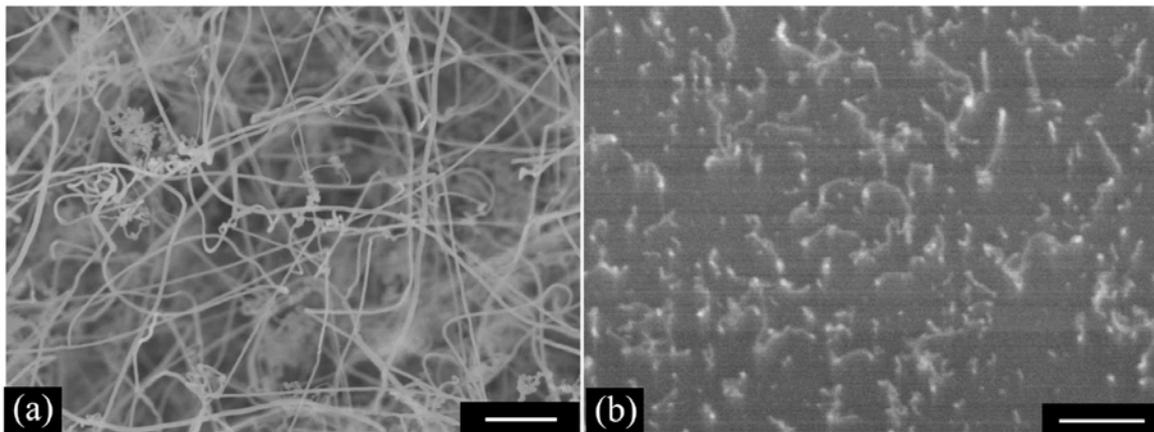


Figura 2.8 Nanohilos de silicio crecidos con catalizador de oro a 800°C. El silicio ha sido calentado a 1250°C (a) y 1150°C (b). A 1250°C los nanohilos son de longitudes micrométricas con una media de diámetros de 20 a 30nm. Sin embargo, con temperatura de 1150°C los nanohilos conseguidos son mucho más cortos. Las barras de escala de la foto representan 500nm. [46]

Otro material utilizado para realizar crecimiento de nanohilos es el óxido de silicio. El óxido de silicio también es calentado en el crisol hasta conseguir su temperatura de evaporación el cual es transportado por el gas a la zona fría; con la bajada de temperatura forma una reacción de desproporcionalidad en Si y SiO_2 y por lo tanto, se forman nanohilos [47]. Los parámetros de producción típicos son presiones de alrededor 300-100 Torr y un flujo de gas inerte de 50 sccm, sin embargo, al ser SiO_2 necesita unas temperaturas más elevadas, de entre 1150 a 1350°C. El sustrato igual que en la evaporación de silicio se mantiene a una temperatura aproximada de 900 - 1000°C para el crecimiento de nanohilos [48-49]

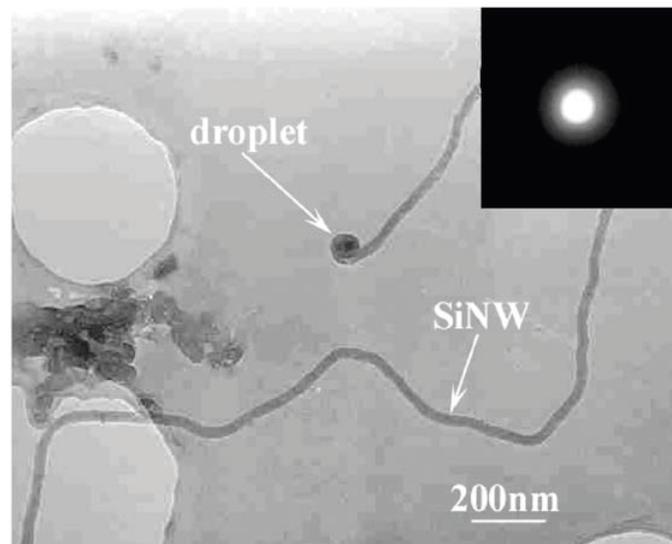


Figura 2.9 Imagen TEM de un nanohilo de silicio [48]

2.2.3 Molecular Beam Epitaxy (MBE)

La técnica MBE [50-58] es una evolución mejorada de la evaporación térmica. Aquí, el control de las condiciones de sublimación del silicio sólido, temperatura y presión, son casi perfectas lo que permite un control absoluto del ritmo de evaporación, presión de vapor y por lo tanto de la cantidad de especies de crecimiento que llegan a la superficie a recubrir. La presión base del sistema MBE es normalmente de ultra alto vacío, el rango típicamente usado es $7,5 \cdot 10^{-10}$ Torr.

Igual que en los casos anteriores, es una técnica de preparación de capas delgadas pero del mismo modo si la fase vapor llega a una zona tratada con catalizador, se producirá un crecimiento preferente, más rápido, que dará lugar al crecimiento de nanohilos (figura 2.10). El MBE ofrece un excelente control en términos de flujo entrante, dopaje de hilos o hetero-estructuras crecidas mediante el uso secuencial de diferentes fuentes de evaporación.

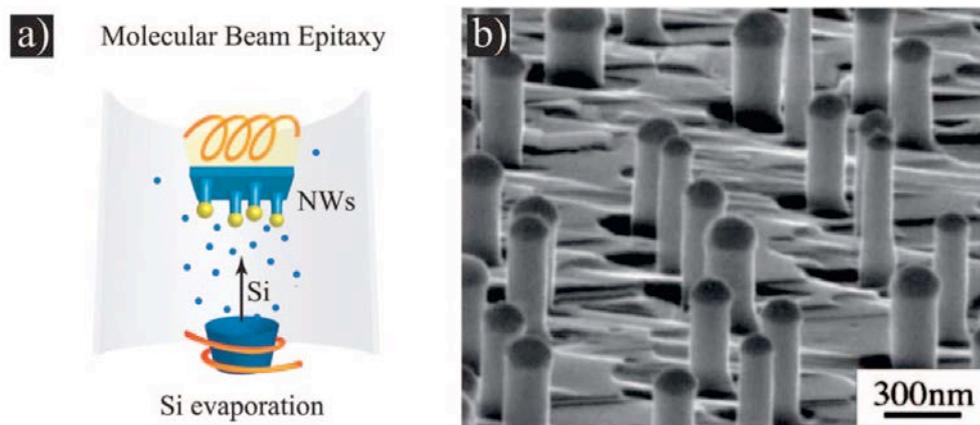


Figura 2.10 (a) Esquema de una configuración de MBE. (b) Imagen SEM de nanohilos de silicio crecidos por MBE con ayuda de catalizador de oro [57].

Normalmente los nanohilos de silicio son crecidos sobre sustratos a temperaturas de 500 a 700°C [52-54,57]. El silicio evaporado se difunde sobre la superficie del sustrato hasta que cristaliza directamente o se topa con el catalizador eutéctico. Por lo tanto, el uso de altas temperaturas en esta técnica es el principal inconveniente y limitación al crecimiento de hilos de diámetros pequeños. Con este método solo se han podido conseguir diámetros mínimos de 40 nm [51,57].

La velocidad de crecimiento de nanohilos por MBE que se ha conseguido es de entre 1-10 nm/min [52-53]. El crecimiento de los hilos suele ser en la dirección $\langle 111 \rangle$ y algunos experimentos [53] han conseguido un crecimiento en posiciones localmente predefinidas.

La gran ventaja del MBE es el control de flujo de gases en la cámara, lo que ha permitido realizar nanohilos dopados [56] al introducir dopantes como B o Sb en la cámara de ultra alto vacío. Por otro lado también se han podido realizar nanohilos axialmente hetero-estructurados [56,57] al cambiar la fuente de evaporación por otra, como por ejemplo Ge.

2.2.4 Pulverización catódica.

Esta técnica parte directamente de un blanco de silicio que es bombardeado por iones de un plasma de gas inerte, generalmente Ar. En el otro extremo de la cámara está el sustrato frente a la dirección en la que son proyectados los átomos de Si. El sustrato, como en las otras técnicas, es calentado para alcanzar la temperatura eutéctica y poder realizar así un crecimiento VLS (figura 2.11).

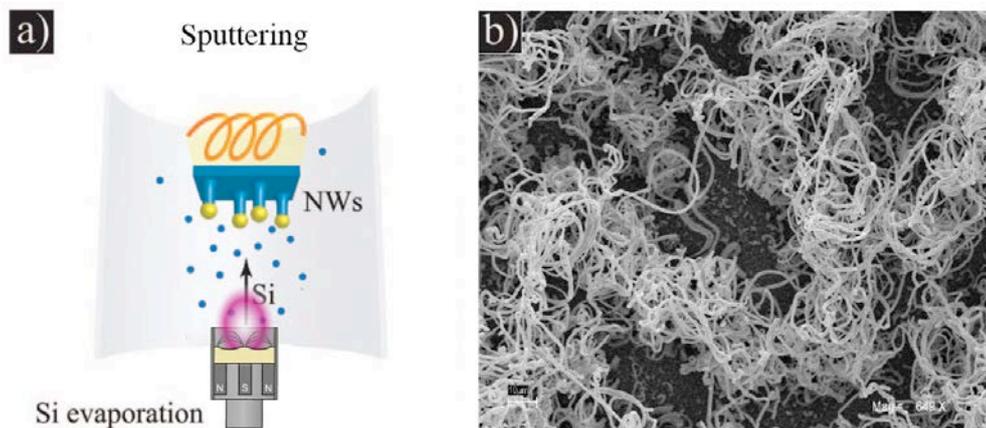


Figura 2.11 (a) Esquema de una configuración de pulverización catódica. (b) Imagen SEM de Whiskers de Si a un ritmo de deposición de 0,8 nm/s [59].

Hay poca información de este método, posiblemente por la dificultad de conseguir resultados con éxito. Hasta la fecha solo se han publicado dos artículos al respecto, uno de la universidad de Ohio [58], y otro de la universidad de Moscow [59].

El equipo de Ohio [58], ha conseguido crecer nanohilos de silicio de 50-100 nm de diámetro con la ayuda del mecanismo VLS en un equipo de ultra alto vacío. En algunos casos se han ayudado por un conjunto de capas tipo sándwich de oro y silicio para facilitar la formación del eutéctico. Los parámetros de esta investigación fueron con una capa triple de Si (15Å)/ Au (8Å) / Si(15Å), a una temperatura de 600°C a una presión de 5 mTorr y una potencia de pulverización RF de 75 W (figura 2.12). Al utilizar temperaturas altas, de 600°C, comentan que observaron un cierto crecimiento lateral al favorecer energéticamente dicho crecimiento.

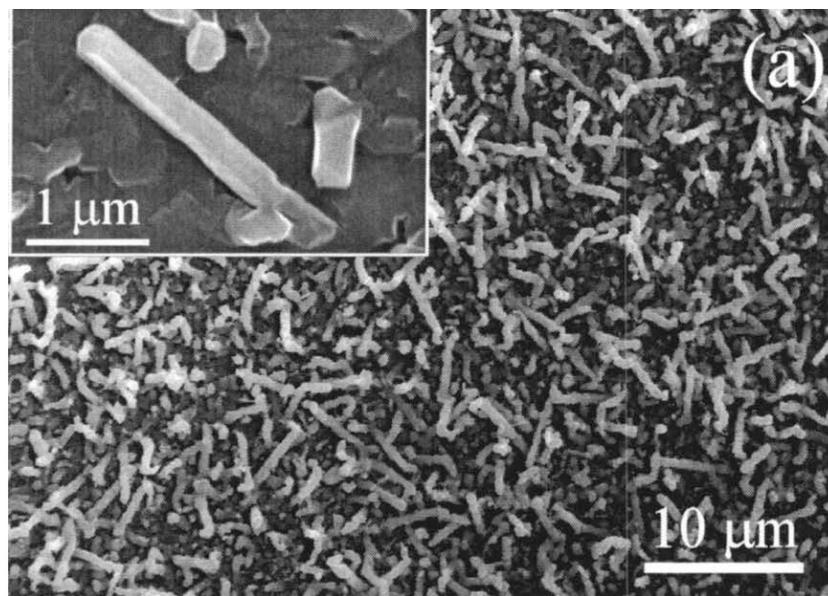


Figura 2.12 Imagen SEM de nanohilos de silicio crecidos en un sustrato (001) con tricapa Si(15Å)/ Au (8Å) / Si(15Å).[58]

Por otro lado, el equipo de Moscow, consiguió crecer hilos de silicio de 800 nm de diámetro y longitudes de centenares de micrómetros [59]. Los parámetros utilizados fueron el uso de atmosferas de argón a presiones de $5 \cdot 10^{-5}$ Torr durante el tratamiento térmico y $2 \cdot 10^{-2}$ Torr durante la pulverización catódica. El sustrato fue calentado a una temperatura de 530°C y la potencia de pulverización catódica fue de entre 110 a 270 W, con ritmos de deposición de 0,2 a 1,2 nm/s respectivamente (figura 2.13).

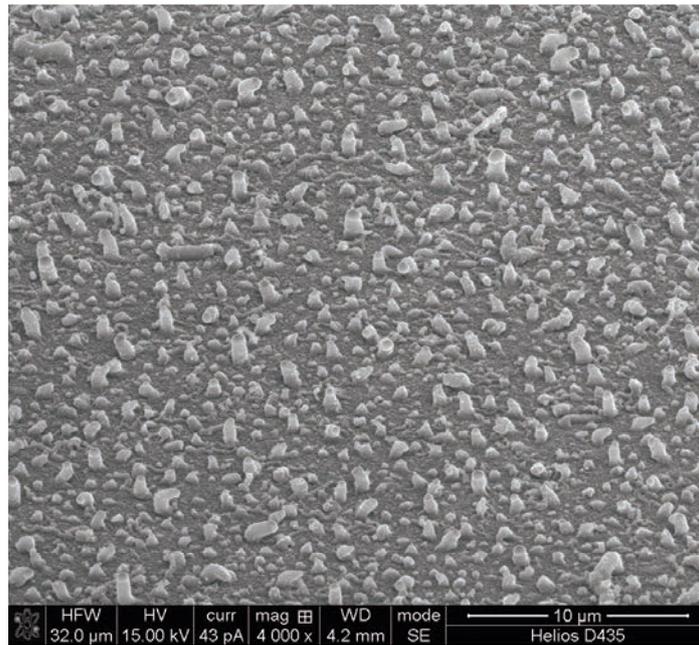


Figura 2.13 Imagen SEM de hilos de silicio, crecidos con un ratio de 0,2nm/s [59]

Según Stanislav Evlashin, uno de los integrantes del equipo de Moscow, con el que se ha mantenido una cierta correspondencia, los crecimientos son de difícil repetitividad y gran inestabilidad.

En cualquier caso, en ninguno de los trabajos realizados con evaporación térmica se llega a conseguir nanohilos de la misma calidad que los obtenidos con otras técnicas PVD o CVD.

2.2.5 Ablación Láser

El crecimiento de nanohilos de silicio por ablación láser es una técnica bastante diferente respecto las técnicas comentadas anteriormente ya que presenta dos diferencias principales. La primera es que el material catalizador y el silicio sufren la ablación láser de forma conjunta, y la segunda gran diferencia es que el nanohilo sufre parcialmente el crecimiento en la fase vapor sin todavía haber llegado al sustrato.

Normalmente los experimentos son desarrollados en un tubo calefactado en el cual un blanco sufre una ablación láser (figura 2.14). Morales y Lieber [60] fueron los pioneros de esta técnica utilizando un blanco de Fe-Si (90% Si, 10% Fe). Los autores de esta prueba calentaron el tubo a una temperatura de 1200°C, temperaturas muy cercanas a

las necesarias para un crecimiento VLS con este blanco, con un flujo de argón constante de 500 sccm a través del tubo en una presión de 500 Torr. Bajo estas condiciones Morales y Lieber atacaron el blanco con láser de forma que los elementos expulsados del blanco chocaban con las moléculas de gas inerte y condensaba en fase vapor en forma de nanogotas Fe-Si que actuaban como semilla del proceso VLS. De esta forma obtuvieron nanohilos de silicio crecidos preferiblemente en la dirección cristalográfica $\langle 111 \rangle$, de un diámetro inferior a 10 nm cubiertos de una vaina de óxido de silicio de aproximadamente un grosor de 5 nm [60].

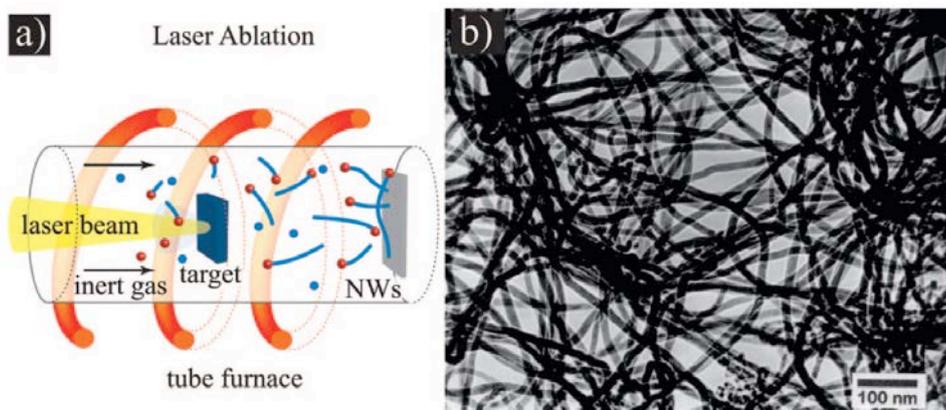


Figura 2.14 (a) Esquema de una configuración de Ablación láser. (b) Imagen TEM de nanohilos crecidos por ablación láser [60].

Se han realizado también con éxito experimentos similares sustituyendo el hierro por otros catalizadores como por ejemplo Ni [61], Pr [62] y Ru [62].

2.3 CATALIZADORES

Como se ha comentado anteriormente, se requiere la formación de una fase líquida en la superficie por lo cual se seleccionan como catalizador elementos que presenten una temperatura eutéctica relativamente baja. Como se observa en la figura 2.15, el oro y el aluminio son los dos elementos con menor temperatura de transformación eutéctica.

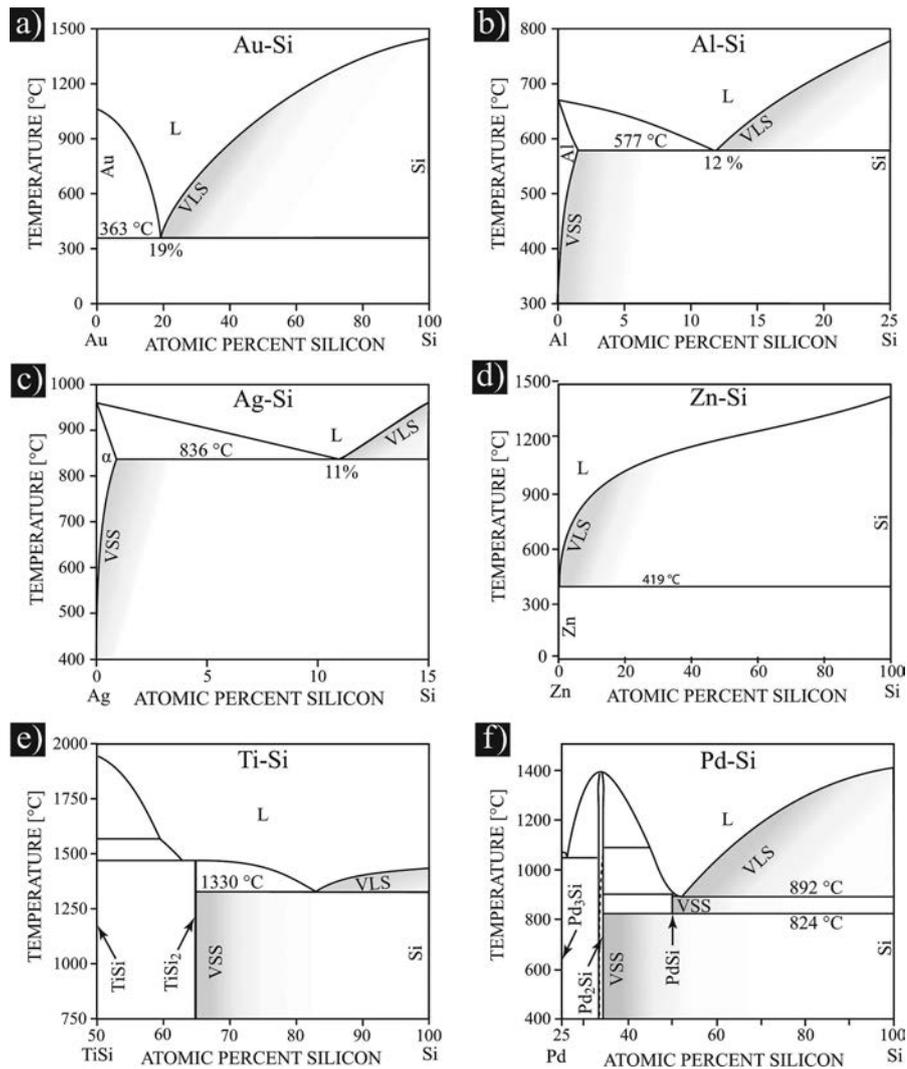


Figura 2.15 Diferentes diagramas de fases de Si con algunos de los catalizadores metálicos más usados. a) Au-Si, b) Al-Si, c) Ag-Si, d) Zn-Si, e) Ti-Si, f) Pd-Si

El oro ha sido por lo tanto el material seleccionado preferencialmente como catalizador para el crecimiento de nanohilos de silicio.

Inicialmente el oro presenta bastantes ventajas. Es un material fácil de conseguir y es un estándar utilizado como contacto electrónico. La mayoría de los equipos de evaporación que hay en los institutos de investigación están equipados con oro, por lo tanto depositar una fina capa de oro en un sustrato no representa ningún obstáculo. De una forma alternativa, se pueden utilizar nanopartículas de oro en dispersión coloidal de tamaño variable, de 2 a 250 nm [63].

Sin embargo, el Au es incompatible con la tecnología CMOS. Los restos de oro que quedan en el interior del material semiconductor actúan como impurezas y crean un profundo defecto de nivel de gap en el silicio que afectan al portador de carga durante la vida del semiconductor, actuando como centros de recombinación de los portadores de carga.

Por este motivo se han realizado investigaciones para llevar a término nanohilos de silicio con otro tipo de catalizador. Por ejemplo Ag [22,23,44,45], Al [23,66,67], Cu [22,23,64,65,68], Ni [22,23,64,65,68]. Ti [69,70] y Zn [23,71]. Y así poder, además de mejorar la calidad de los nanohilos, doparlos para fines electrónicos.

En nuestro caso, debido a las limitaciones en temperatura se realizará el estudio con oro y aluminio.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este apartado se explican en detalle las técnicas y equipos utilizados a lo largo del proyecto, principalmente las técnicas de depósito de silicio, oro y aluminio, y las técnicas de caracterización.

3.1 TÉCNICAS DE DEPÓSITO

En este estudio se han utilizado principalmente dos técnicas PVD (Physical Vapour Deposition) de preparación de materiales: la evaporación térmica y la pulverización catódica, utilizando un sistema dual evaporador-sputtering de la empresa AJA Int modelo ATC2000. El sistema utilizado es un equipo PVD dual (ver figura 3.1) que dispone de 4 fuentes de pulverización (3 fuentes DC y una fuente RF) y de dos evaporadores térmicos.

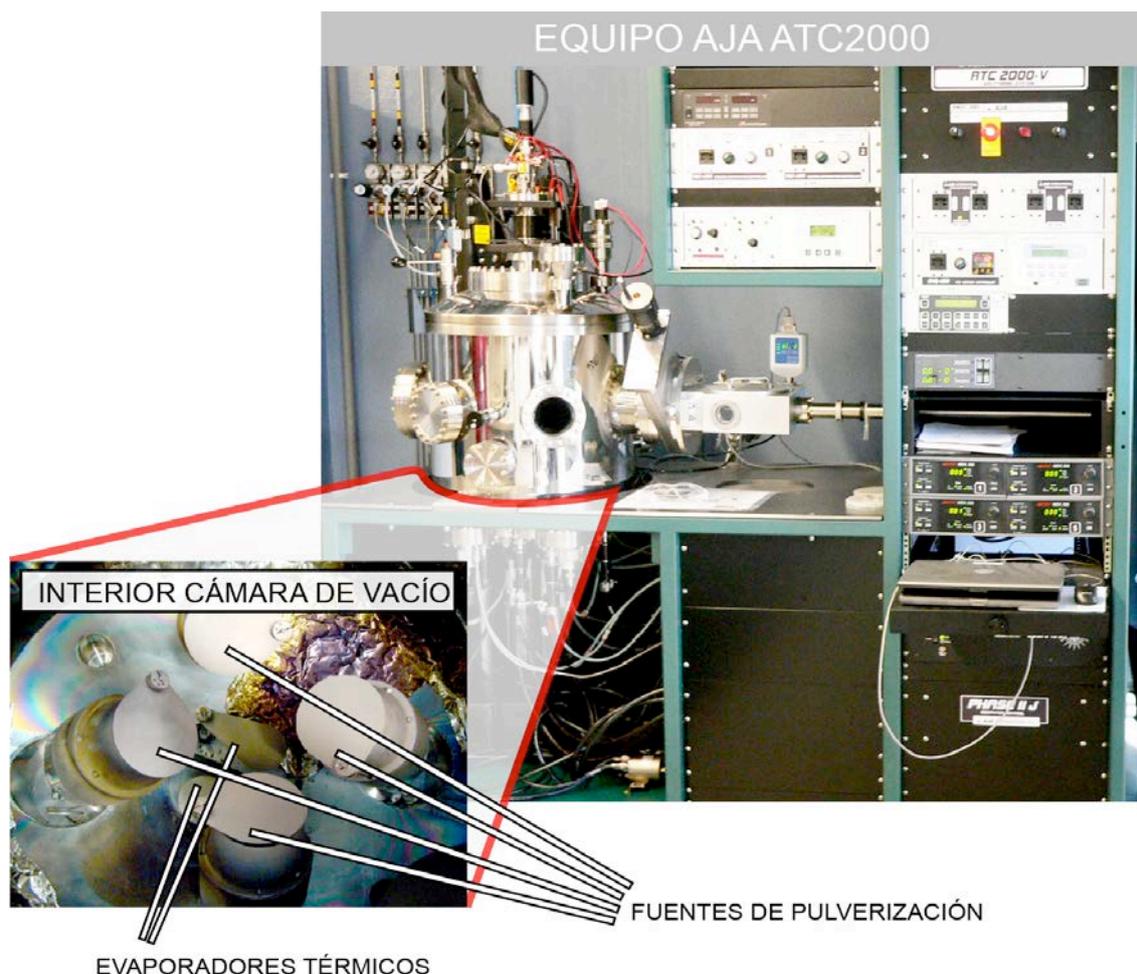


Figura 3.1 Equipo AJA Int ATC 2000, se pueden observar 4 fuentes de pulverización catódica y dos de evaporación térmica

Asimismo, para el depósito de oro se ha utilizado la evaporación por haz de electrones en un equipo Leybold (del laboratorio de capas delgadas de la UAB) y por pulverización catódica utilizando un metalizador de SEM. Estos dos últimos equipos no serán descritos ya que las muestras fueron preparadas por terceras personas.

3.1.1 Evaporación térmica

La evaporación térmica es un procedimiento en el cual el material que se quiere evaporar, en este caso silicio, se calienta en ultra alto vacío hasta alcanzar una presión de vapor suficientemente alta, de forma que una fracción apreciable de átomos y moléculas pasa al estado de vapor y se condensa en forma de capa delgada en un sustrato situado frente a la fuente.

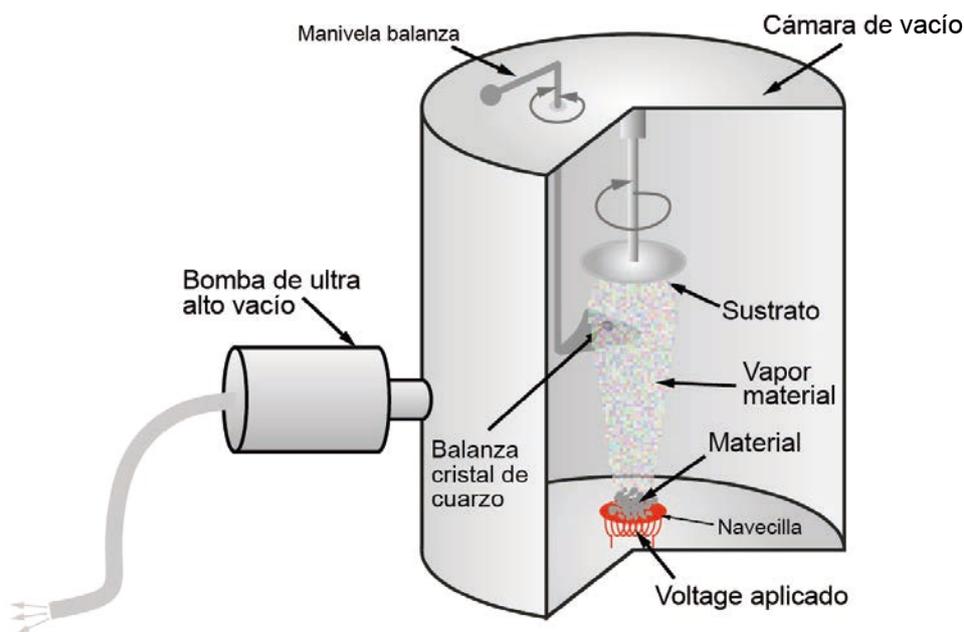


Figura 3.2 Esquema del equipo térmico utilizado.

En nuestro sistema, parecido al de la figura 3.2, la evaporación se produce al pasar una corriente eléctrica a través de una navecilla de tungsteno que se calienta hasta altas temperaturas. Se utiliza W porque es uno de los materiales con una temperatura de fusión más elevada lo que permite evaporar casi cualquier otro tipo de materiales. Utilizando una máscara móvil (o shutter) se puede impedir que el material evaporado llegue a la superficie del sustrato hasta que las condiciones deseadas estén estabilizadas. La evaporación se realiza por lo tanto en una presión residual por debajo

de $7,5 \times 10^{-7}$ Torr. En estas condiciones las partículas evaporadas recorren trayectorias rectilíneas suficientemente grandes como para alcanzar el sustrato ya que el método de evaporación térmica es un método direccional. Para favorecer un crecimiento de composición y espesores uniforme a lo largo de la superficie del sustrato, que en nuestro caso podría llegar a ser de 10 cm de diámetro, se rota el sustrato durante todo el proceso de evaporación.

Desgraciadamente, este método, relativamente simple de preparar capas delgadas, es muy poco reproducible ya que al no poder controlar directamente la temperatura de evaporación sino que se controla la potencia aplicada al tungsteno, no se controla con exactitud la cantidad de material evaporado. Así, resulta bastante difícil asegurar un ritmo de evaporación bajo y estable a lo largo de un experimento, especialmente si este es relativamente largo.

Comentar también, que la aplicación de potencia en el equipo utilizado se hace de manera manual con poca precisión y normalmente se observa una evaporación “flash” al llegar a una cierta potencia, que se detecta por un salto brusco en la presión. Se disminuye entonces ligeramente la potencia para intentar estabilizar el flujo de material evaporado.

Para intentar limitar los efectos que tendría esta evaporación brusca en nuestro crecimiento, hemos modificado la balanza de cuarzo que se usa generalmente para medir *in-situ* el ritmo de crecimiento, aumentando artificialmente su área de tal forma que colocándola en el centro nos permite usarla como máscara de sombra evitando el depósito hasta el momento deseado en que se retira la máscara. Con la balanza en el centro leemos el flujo evaporado/depositado y cuando este se estabiliza entorno a 0,021 nm/s, se retira la balanza permitiendo que el flujo llegue al sustrato.

De forma genérica, las capas crecidas por evaporación térmica presentan algunas limitaciones:

- Baja energía de las especies de crecimiento, que pueden dar lugar a capas poco densas y poco adherentes
- Inhomogeneidad de la composición del depósito cuando se evaporan compuestos o aleaciones, debido a la descomposición del material o bien a la diferente presión de vapor de los componentes.
- Difícil control de la velocidad de evaporación al no tener absoluto control sobre la temperatura del evaporador.

3.1.2 Pulverización catódica

En el caso de la pulverización catódica o “sputtering”, la evaporación del material a depositar se produce utilizando un plasma, generalmente de argón, que al chocar los iones contra la superficie del blanco (material a evaporar) este se pulveriza en una nube de átomos, iones y moléculas que son dirigidos hacia el sustrato situado convenientemente.

Es una técnica alternativa a la evaporación térmica que ha ido ganando terreno entre los diferentes métodos de deposición ya que permite evaporar cualquier material con elevado punto de fusión manteniendo la estequiometría del blanco.

Desde un punto de vista tecnológico, de forma genérica y particularmente en el equipo AJA utilizado, la técnica de ‘sputtering’ permite un mejor control de la velocidad de deposición a lo largo de todo el proceso, fijando la potencia de generación del plasma.

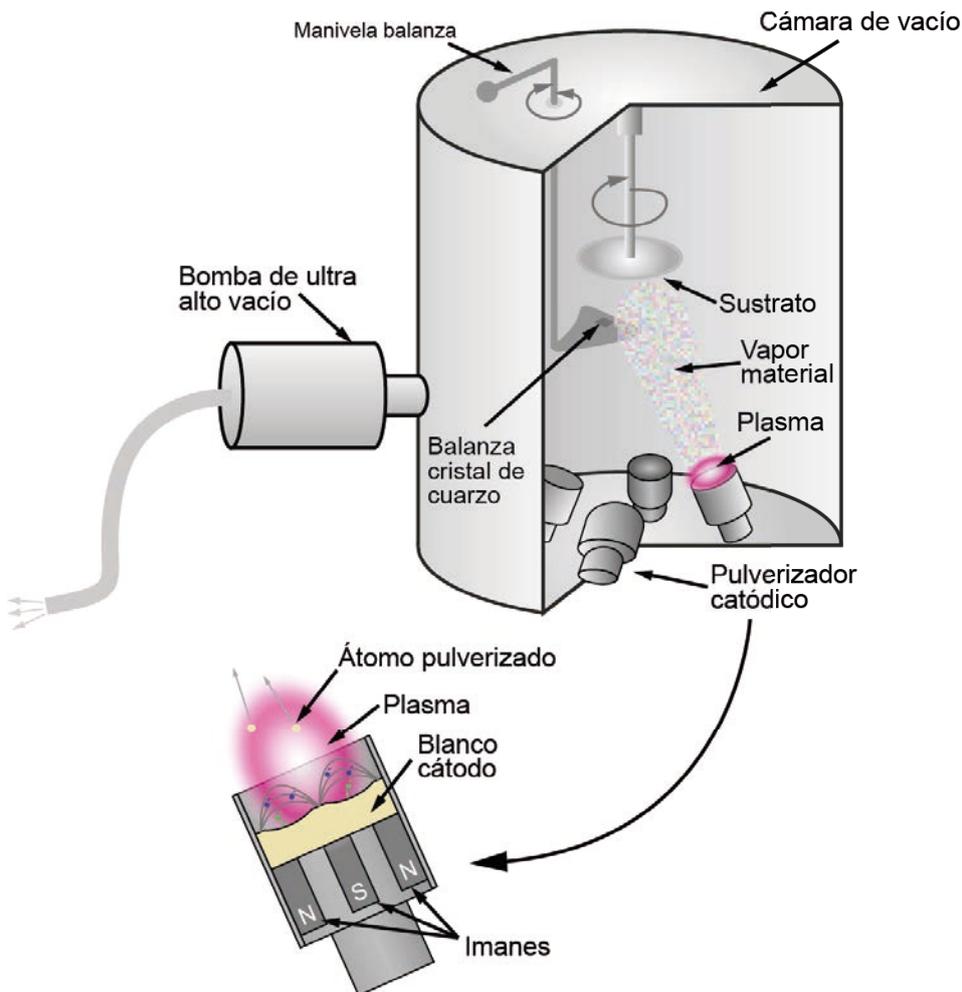


Figura 3.3 Esquema del equipo de pulverización catódica magnetrón utilizado

Esencialmente, la técnica del 'sputtering' se basa en el bombardeo intenso del material que se quiere depositar con los iones del plasma producidos mediante descarga eléctrica. Cuando la energía de los iones incidentes es suficientemente elevada, la interacción con la superficie del blanco hace que los átomos de la superficie sean arrancados, para pasar a la fase vapor. Así pues las etapas individuales del proceso son las siguientes.

- Descarga eléctrica entre dos electrodos en una atmósfera de gas inerte (Ar). El material a bombardear será el cátodo.
- Aceleración de los iones (+) hacia el cátodo y bombardeo de la superficie
- Transferencia del momento cinético
- Pulverización del blanco.

El bombardeo de los iones, además de producir el efecto de sputtering o pulverización del blanco, también genera la emisión de electrones secundarios que son acelerados hacia el plasma. Una vez en el plasma, estos electrones tienen energía suficiente para producir nuevos iones mediante procesos de ionización en cascada por impacto con los átomos del gas.

El gas de descarga suele ser un gas inerte de masa elevada con la finalidad de aumentar la transferencia del momento cinético a los átomos del blanco. El gas normalmente utilizado es Argón.

Las técnicas de sputtering, caracterizadas por la formación de un plasma, son clasificadas dependiendo del método en el cual se ha formado el plasma. Las más comunes son la diodo planar y la magnetron.

En el sistema magnetron, como el utilizado en el presente proyecto, la presencia de un campo magnético afecta a la trayectoria de las partículas cargadas obligándolas a un giro alrededor de las líneas del campo. El campo magnético aplicado es relativamente débil, afectando más a los electrones, que a los iones de la descarga. De este modo los electrones describen trayectorias helicoidales alrededor del campo magnético. Incrementando la longitud de su trayectoria hacia el ánodo, y con ello el número de colisiones con los iones positivos de la descarga. El efecto final es el aumento de la eficiencia de ionización y una mayor corriente de descarga del plasma. Por lo tanto se

puede trabajar a voltajes inferiores o a presiones más bajas de las habituales, entorno a $7,5 \times 10^{-4}$ Torr.

Así mismo el equipo utilizado tiene tres fuentes DC y una fuente RF. Esta última permite pulverizar materiales aislantes o semi-conductores como el silicio.

En este caso los parámetros experimentales perfectamente controlados mediante software son:

- La presión base - entorno 10^{-7} Torr (1 Torr = 760 atm = $7,5006 \times 10^{-3}$ Pa)
- La presión de trabajo - entorno 10^{-3} Torr
- El flujo de argón (entorno 25 sccm)
- La temperatura de depósito (desde 200 a 800°C)
- La duración del experimento

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.2.1 Perfilometría.

El sistema de perfilometría utilizado se encuentra en la sala blanca de la UAB y es el modelo Tencor P15 (figura 3.4). El perfilómetro está formado por una punta muy fina de diamante, con un radio de 0,5-2 μm (según el equipo), que presiona sobre la superficie a medir con una presión del orden de 500 Kp/cm² (asumiendo una masa de la punta de tan solo 0.1 g) y esta se mueve sobre la superficie. El movimiento vertical de la punta, consecuencia de las irregularidades de la superficie, es convertido en una señal eléctrica que es medida y registrada. De esta manera se pueden obtener “perfiles” de la superficie. Si se deposita una capa utilizando una máscara de sombra, en el borde de la sombra se formará un escalón abrupto al que el perfilómetro puede medir la altura y por lo tanto determinar el espesor de la capa.



Figura 3.4 Perfilómetro Tencor P15

Entre las desventajas de este sistema hay que citar el relativo daño que la punta ocasiona sobre la superficie, debido a la presión ejercida, y lo limitado de su resolución lateral. Sin embargo, su resolución vertical es bastante alta y las mediciones longitudinales se pueden realizar en distancias relativamente largas: de hasta 200 mm. Este método se ha utilizado para calibrar el ritmo de crecimiento del aluminio y del silicio, ambos crecidos mediante sputtering en función de la potencia.

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Trabajar en escalas nanométricas comporta que los resultados no pueden ser observados con microscopios ópticos ni con microscopios SEM convencionales. Por este motivo los resultados han de ser observados en un microscopio electrónico (Field Emission SEM), con resolución en la escala nanométrica. Las observaciones de los resultados de este proyecto se han realizado en el servicio de microscopía de la UAB con el FESEM modelo Merlin de la marca Zeiss.



Figura 3.5 Microscopio electrónico, modelo MERLIN.

Los componentes principales que constituyen un microscopio SEM son la columna de escaneado y la consola de control. La columna de escaneado consiste en este caso en una pistola de electrones (“electrongun”). La ‘electrongun’ es la encargada de generar el haz de electrones y acelerarlos en dirección a la muestra.

Estos electrones pasan por un conjunto de lentes magnéticas que controlan y modifican las trayectorias de los electrones que pasan a través de la columna con la finalidad de condensar el haz y enfocar el choque de los electrones de forma puntual justo en la superficie de la muestra. Estos inciden en muestra y los sensores captan la morfología del material. El sistema de escaneado funciona por barrido y se forma la imagen punto por punto como se hacía en los antiguos tubos de televisión CRT. La consola del control es un ordenador de altas prestaciones que controla todo el sistema de escaneado.

El Zeiss Merlin destaca por la alta resolución que puede llegar alcanzar. Esto es debido a que el emisor de electrones es de última generación, en concreto un "Field emission". Este emisor de electrones se caracteriza principalmente por ofrecer una mayor luminosidad, una duración de vida mayor, y una propagación de energía menor y más concentrada.

Los emisores de electrones normales están formados por un filamento de LaB_6 que es calentado a altas temperaturas hasta que emite electrones y estos son acelerados por el campo magnético. Sin embargo los emisores "field emission" se caracterizan por tener un cilindro con un final cónico afilado (aproximadamente de 100 nm o menos) sujetado por una horquilla de tungsteno. Cuando se aplica un potencial negativo en el cátodo, el campo eléctrico se concentra en la punta, y cuando alcanza una magnitud de alrededor de 10 V/nm, los electrones pueden saltar del cátodo por el efecto túnel.

El haz de electrones que incide en la superficie puede ajustarse con una energía de entre 0.2 y 40 KeV y es capaz de interactuar con un cierto volumen de materia de la superficie en función de la energía aplicada. En el intercambio de energía entre el haz de electrones y los átomos de la muestra resulta una reflexión de electrones energéticamente altos por el choque elástico producido. Por otro lado, también hay una emisión de otros electrones, producidos en la deformación no elástica y son denominados electrones secundarios. Todas estas señales son captadas por sensores especiales y amplificadas electrónicamente, lo que permite obtener diferentes señales con información de la muestra.

Dependiendo del sensor y la disposición de este, los resultados son diferentes y pueden ofrecer diferentes informaciones. Las señales normalmente más representadas son.

- Electrones secundarios (SE)
- Electrones retrodispersados (BSE)
- Rayos X.

Los electrones secundarios, son los menos energéticos y presentan información de la topografía de la superficie del material. El sensor está normalmente situado en un lateral cerca de la muestra. Las imágenes que se muestran con este sensor tienen una gran resolución de la morfología de la superficie. La magnificación de estas imágenes puede ser alta y pueden ayudar a conocer la distribución de las gotas y la morfología de estas.

Con los electrones retrodispersados o 'backscattered' se pueden conseguir imágenes de morfología superficial con menor detalle, pero se puede obtener información sobre la composición del material que se está analizando. Esta señal es producida por el choque elástico que se produce en la muestra, por lo tanto dependiendo del elemento químico con el que interactúe el electrón, el choque será más o menos elástico y por lo tanto este será rebotado con más o menos energía. El sensor debe estar situado en la punta del cañón ya que recoge los electrones rebotados de forma perpendicular a la superficie. Este sensor se divide en 4 cuartos polarizables de forma positiva o negativa dependiendo de los electrones retrodispersados que se quieran detectar.

Las imágenes que se procesen de esta señal y sensor pueden ser útiles para determinar cambios de composición de material en la superficie. Por ejemplo, en nuestro caso, en la distribución de las gotas oro-silicio. El oro, oro-silicio y silicio presentarán diferentes tonalidades de gris por lo que podremos conocer si hay o no aleación de oro-silicio en formación de las gotas. Hay que destacar que no ha sido fácil utilizar la señal backscatterd en las muestras Al-Si porque ambos materiales están muy próximos atómicamente, de hecho son contiguos en la tabla periódica y con esta señal ofrecen resultados muy parecidos.

El sensor InLens localizado en algunos SEM como por ejemplo el Merlín, ofrece una imagen mixta de las señales de los electrones secundarios y los electrones backscattered, de forma que nos será muy útil para estudiar la morfología de las gotas y su composición.

Otra información que se puede obtener en los microscopios electrónicos, de gama alta, es mediante difracción de rayos X. Esto sirve para conocer la composición del material. EDS o EDAX (Electron Dispersion Spectroscopy), es la técnica que ayuda a realizar un estudio de composición puntual, o incluso una imagen (mapping) de composición de la muestra.

El MERLIN FE-SEM supera el conflicto entre la resolución de imagen y la capacidad analítica. El núcleo del MERLIN es la columna GÉMINIS II mejorada, que, con su sistema de condensador doble, alcanza una resolución de imagen de 0,8 nanómetros. El equipo disponible permite obtener una corriente de hasta 100 nano-amperios para análisis analíticos, tales como la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X.

Características SEM MERLIN

Resolución: 0.8nm a 15kV, 1.4nm a 1kV

Corriente de sonda: 4pA – 100nA

Voltaje de aceleración: 0.2 – 30kV

Detectores: Estándar SE, In-lens, Retrodispersados con filtro de energía, retrodispersados con filtro angular, Detector EDS Oxford LINCA X-Max.

Estas características son las que han permitido que podamos utilizar voltajes muy bajos que permiten una observación de gran calidad sin necesidad de recubrir las muestras de un material conductor, y sin perder resolución en los detalles.

4. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA

En este apartado se detallan las diferentes metodologías utilizadas en el trabajo comentando las diferencias y mejoras aportadas en cada una de ellas.

La metodología genérica a todos los procesos ha sido, cronológicamente: preparación del sustrato, depósito del catalizador seleccionado, tratamiento térmico para formar el eutéctico en estado líquido y evaporación del silicio mediante la tecnología seleccionada tal como se muestra en la figura 4.1.

Las diferentes metodologías utilizadas se detallarán por separado para cada catalizador utilizado, en función de la técnica aplicada para obtener la fase vapor de silicio.

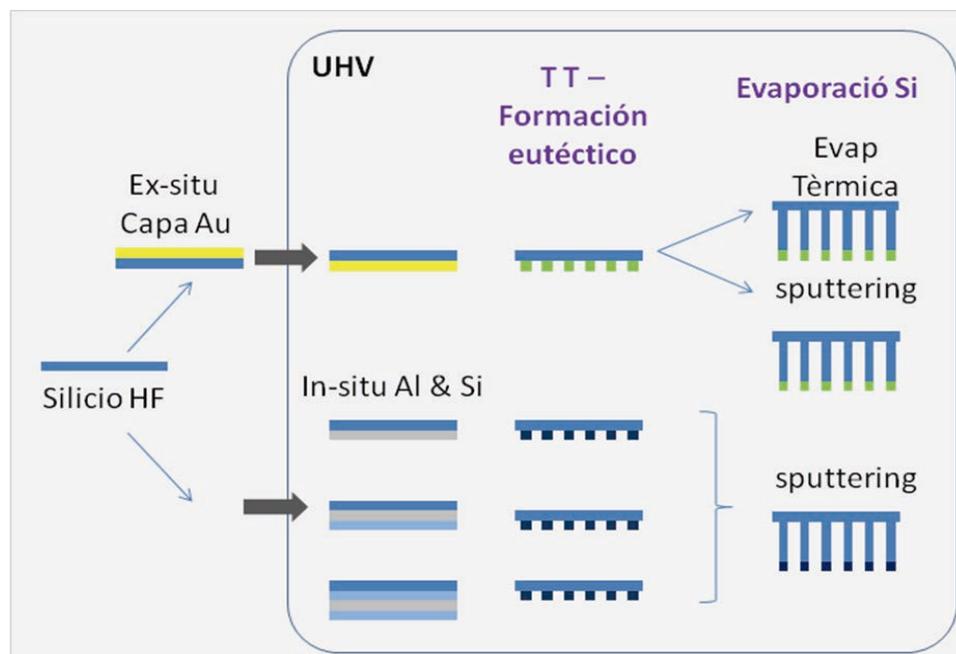


Figura 4.1 Esquema de procesos realizados a lo largo del proyecto.

4.1 PREPARACIÓN DEL SUSTRATO.

Como ya se ha comentado, para obtener un crecimiento epitaxial de los nanohilos es necesario que se produzca un contacto íntimo entre el catalizador y el silicio para que a través del eutéctico líquido se produzca una solidificación que siga la estructura cristalina del silicio. Para ello, antes de depositar el catalizador, es necesario eliminar el óxido nativo ($\approx 10 \text{ \AA}$) del silicio.

El proceso realizado ha sido: limpieza superficial con alcohol (C_2H_6O) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 10% y el ataque del óxido de silicio con ácido fluorhídrico (HF) al 10%.

El proceso de limpieza debe realizarse con mucha precaución debido a la peligrosidad de los ácidos utilizados. En los procesos de H_2O destilada, alcohol y ácido sulfúrico se han utilizado ultrasonidos para mejorar la efectividad de la limpieza y del ataque, sin embargo, por cuestiones de seguridad, los ultrasonidos no pueden usarse durante el ataque de ácido fluorhídrico.

El proceso detallado ha sido:

- Baño de sustrato en H_2O con ultrasonidos
- Baño de sustrato en alcohol C_2H_6O con ultrasonidos durante 40 segundos.
- Baño de sustrato en 10% H_2SO_4 con ultrasonidos durante 40 segundos.
- Baño de sustrato en alcohol con ultrasonidos durante 40 segundos.
- Baño de sustrato en HF sin ultrasonidos durante 45 segundos.

Una vez realizado el último paso del tratamiento se comprueba de forma sencilla si el ataque ha sido realizado con éxito, verificando que los líquidos (agua destilada generalmente) no mojan la superficie del sustrato tratado.

Como el silicio se oxida rápidamente, la limpieza debe ser realizada justo antes de introducir los sustratos en la cámara de vacío donde se realizan las evaporaciones. Una estrategia para poder manipular los materiales con un poco más de tiempo, sin sufrir oxidación en las muestras tratadas por HF, es conservar la muestra decapada en agua destilada des-ionizada ya que dificultará la absorción de oxígeno en la superficie. El tiempo de manipulación pueden aumentar a pocos minutos pero en contrapartida la muestra debe ser secada perfectamente antes de su introducción en la cámara de vacío.

Como se ha descrito en el estado del arte, los nanohilos de Si crecidos mediante el mecanismo VLS, crecen de forma epitaxial a lo largo de los planos $\langle 111 \rangle$ del silicio. En este estudio se ha intentado utilizar, en la medida de lo posible, dos orientaciones de sustrato (001) y (111), que nos permitirá en un caso obtener hilos a 54.7° e hilos perpendiculares al sustrato, respectivamente.

4.1.1 Tratamientos térmicos del catalizador – formación del eutéctico

Para poder realizar un crecimiento mediante el mecanismo VLS es necesaria la presencia de una fase líquida sobre el cual aportar el material a crecer en fase vapor como se muestra en la figura 4.2. En nuestro caso se pretende obtener la formación del eutéctico a través de un tratamiento térmico de la capa delgada de catalizador depositada sobre el sustrato. Si la temperatura está por encima del eutéctico y se deja el tiempo necesario, se espera la formación de islas de aleación eutéctica distribuidas aleatoriamente sobre la superficie. El tamaño de estas islas dependerá de la temperatura y del tiempo de tratamiento. Una vez formado el eutéctico se mantendrán unas condiciones específicas dentro de la cámara para permitir mantener el eutéctico en estado líquido mientras se produce el aporte de silicio en fase gas. Por lo tanto los tratamientos térmicos se realizarán en la misma cámara de evaporación.

Los parámetros que se variarán en las diferentes metodologías serán: catalizador, método de depósito del catalizador, temperatura y tiempo de tratamiento.

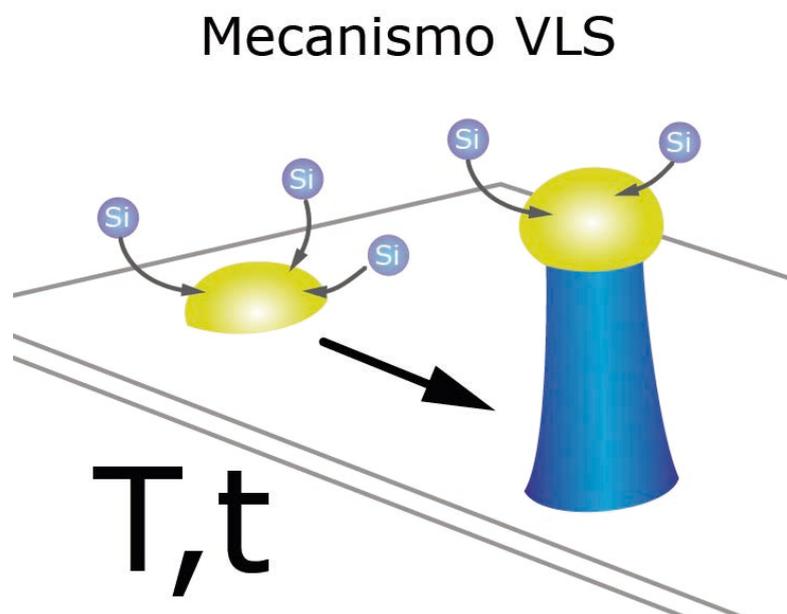


Figura 4.2 Esquema del crecimiento VLS. Fase líquida absorbe silicio y expulsa por la base. La morfología de la gota eutéctica depende de la temperatura y tiempo.

Como se observa en los diagramas de fase binarios Si-Au y Si-Al, el oro-silicio tiene una temperatura de eutéctico de 363°C, más baja que la del aluminio-silicio (577°C) y por lo tanto más interesante (figura 4.3).

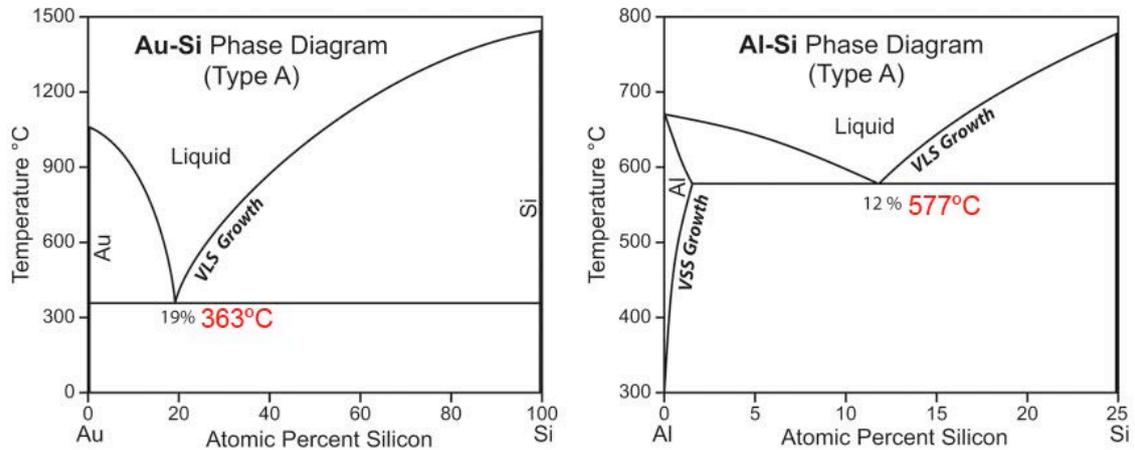


Figura 4.3 Diagrama de fases Au-Si izquierda y Al-Si derecha. Se muestra el punto eutéctico de cada aleación por composición y temperatura.

En este trabajo, se estudió en primer lugar el oro como catalizador; oro que fue preparado externamente al grupo GNaM por electron-beam, en unos casos, y por metalización en casos concretos como se detallará a continuación. Debido a los resultados insatisfactorios obtenidos con el oro se decidió estudiar el aluminio que aunque presentaba una temperatura de eutéctico más elevada podía ser preparado *in-situ* dentro de la cámara de crecimiento del silicio y así seguir una estrategia de depósito en sándwich para intentar favorecer la formación de líquido.

- **Tratamiento térmico del catalizador de oro**

En una primera etapa se utilizó una capa de oro de 2nm preparada mediante evaporación de haz de electrones a temperatura ambiente. Estas capas fueron sometidas a tratamientos térmicos de entre 400 y 700°C, durante 10 a 20 minutos.

Para intentar favorecer zonas aisladas de formación de gotas se utilizó, más adelante, unas capas de oro preparadas utilizando un metalizador de SEM, donde se utilizó una dispersión ordenada de bolas de poliestireno que se usaron como máscara para el depósito de oro como se muestra en la figura 4.4. Las capas de oro de 2 nm obtenidas con estas máscaras (figura 4.5) fueron sometidas a tratamientos térmicos a más alta temperatura, 700°C durante 10 minutos.

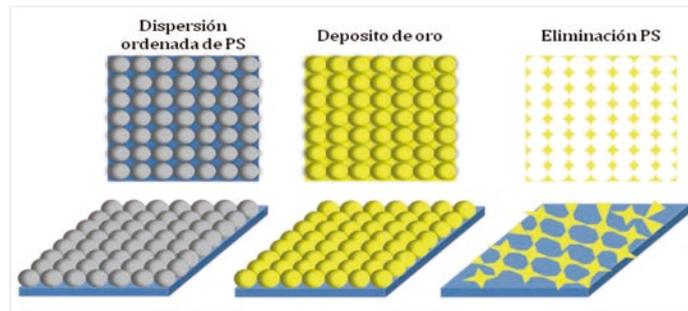


Figura 4.4 Esquema del procedimiento de la deposición de oro con la utilización de máscara de PS.

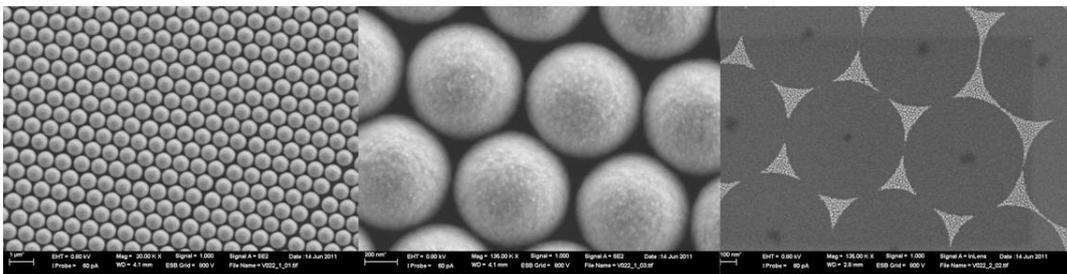


Figura 4.5 Proceso de deposición de oro con la utilización de máscaras de PS

Las muestras se colocan en el porta-sustratos y este es calentado por la fuente de calor halógena. Debido a la distancia del porta-sustratos a la fuente de calor, 1 cm, se seleccionan temperaturas de 400 y 450°C para asegurar alcanzar 363°C, que es el punto eutéctico Au-Si. También se varía la duración del tratamiento para observar la influencia del tiempo en el crecimiento de gota. Los tiempos que se aplican son 10 y 20 minutos, sin incluir el tiempo necesario para alcanzar la temperatura final seleccionada y estabilizar su valor.

Se preparan seis muestras, tres de orientación cristalográfica <111> y tres de orientación <001>. Se forman tres parejas que contengan una muestra de cada orientación cristalográfica. De esta forma se podrá observar por cada tratamiento la influencia de la orientación cristalográfica. En la tabla 4.1 se resumen los tratamientos realizados.

Ensayo	Orientación	Tratamiento térmico	
		T (°C)	t (min)
1	(111)	400	10
	(001)		
2	(111)	400	20
	(001)		
3	(111)	450	20
	(001)		

Tabla 4.1 Tratamientos térmicos aplicados en sustratos de silicio con 2 nm de oro de catalizador

- **Tratamiento térmico del catalizador de aluminio**

Como ya hemos comentado, el aluminio se preparó mediante pulverización catódica. Ello nos permitió preparar diferentes estructuras, monocapas, bicapas y tricapas como se muestra en la figura 4.6. Las 3 heteroestructuras se prepararon simultáneamente utilizando máscaras de sombra que permitieron seleccionar la zona depositada durante la evaporación secuencial de silicio, aluminio y silicio.

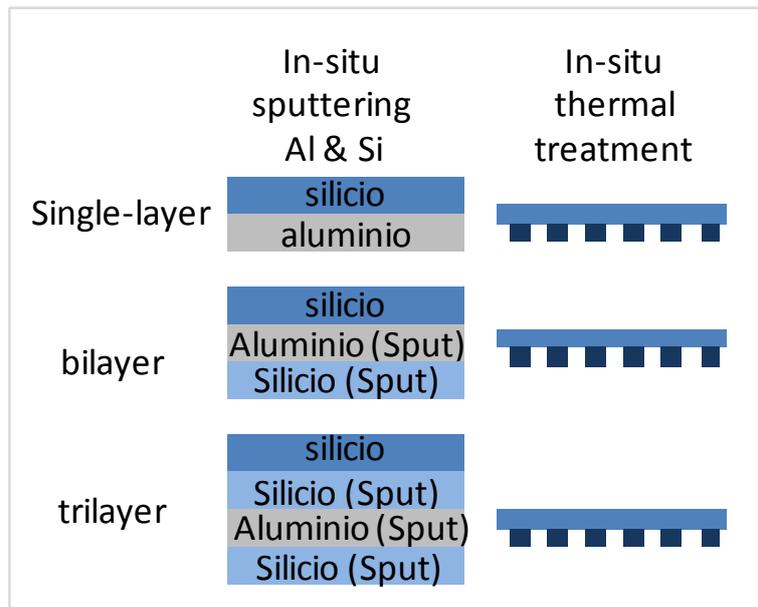


Figura 4.6 Esquemas de la disposición de las capas de silicio y aluminio.

El espesor de cada una de las capas se determinó calculando la composición eutéctica en el caso de tener una tricapa Si/Al/Si y para un espesor de aluminio de 5nm, se obtuvo un espesor de 0,9 nm de aluminio.

Cálculo de proporcionalidad Al-Si

El punto eutéctico Al-Si se encuentra respecto al silicio en 12,6% en peso.

La proporción de concentración por peso Al-Si es por la tanto $(100-12,6)/12,6 = 6,93$

Es decir, por cada gramo de silicio, se necesitan 7 de Aluminio.

Teniendo en cuenta la densidad del aluminio ($2,7 \text{ g/cm}^3$) y la del silicio ($2,33 \text{ g/cm}^3$), la proporción de densidades es: $2,7/2,33=1,16$

Por lo tanto por cada nanómetro de aluminio, serán necesarios $(1,16/6,93) = 0,17 \text{ nm}$ de Silicio.

Se mantuvo el mismo espesor de capas en las estructuras bicapa, ya que al estar el aluminio depositado sobre el sustrato de silicio, este podía aportar la cantidad necesaria para formar el eutéctico, como en el caso del oro.

Las deposiciones de silicio y aluminio se llevaron a cabo a temperatura ambiente y 10 mTorr, con una potencia de 120 W y 200 W, respectivamente para Si y Al, dando lugar a ritmos de deposición 0,0072 nm·W/min y 0,006 nm·W/min, para el silicio y el aluminio, respectivamente, obtenidos por calibración previa utilizando el perfilómetro y que nos han permitido estimar la duración de la deposición para un espesor deseado.

Para realizar el estudio de la formación de gotas se han realizado cinco tratamientos diferentes. Ya que la aleación de aluminio silicio tiene el punto eutéctico a 577°C, todos los tratamientos térmicos se han realizado entre 600 y 800°C. En la siguiente tabla 4.2 se pueden observar las características de las muestras realizadas para el estudio de formación de gotas.

Ensayo	Orientación	Formación de capa			Tratamiento térmico	
		Si (nm)	Al (nm)	Si (nm)	T (C°)	t (min)
1	(001)	-	5	-	600	20
2	(001)	-	5	-	700	20
3	(001)	-	5	-	800	10
4	(001), (111)	-	5	1	600	25
	(001), (111)	0,5	5	1		
5	(001), (111)	-	5	1	700	25
	(001), (111)	0,5	5	1		

Tabla 4.2 Tratamientos térmicos aplicados a sustratos de silicio con aluminio de catalizador

Una vez seleccionados y limpiados los sustratos a utilizar, estos se montan en el porta-sustratos que se introduce en la pre-cámara del equipo, donde se realizará un vacío intermedio a 10^{-5} Torr, una vez alcanzado este valor se transfiere la muestra a la cámara de procesado ($\approx 10^{-7}$ Torr). Se procede entonces al tratamiento térmico activando los calefactores halógenos. Hay que remarcar que el tiempo necesario para alcanzar las temperaturas (3-5 minutos), no se han contabilizado dentro de la duración de tratamiento.

4.2 CRECIMIENTO DE LAS NANOESTRUCTURAS DE SILICIO

Una vez seleccionado y preparado el material catalizador, se han utilizado dos técnicas para obtener el silicio en fase vapor y producir el crecimiento de nanohilos o nanoestructuras sobre los catalizadores. Para el catalizador de oro, se ha utilizado tanto la evaporación térmica como la pulverización catódica, mientras que para el catalizador de aluminio se ha utilizado únicamente la pulverización catódica. En ambos casos, como se muestra en la figura 4.7, el objetivo es conseguir una fase vapor de silicio con un flujo lo más controlado posible y en unas condiciones de presión de vapor de silicio, presión parcial de oxígeno y temperatura de depósito óptimas.

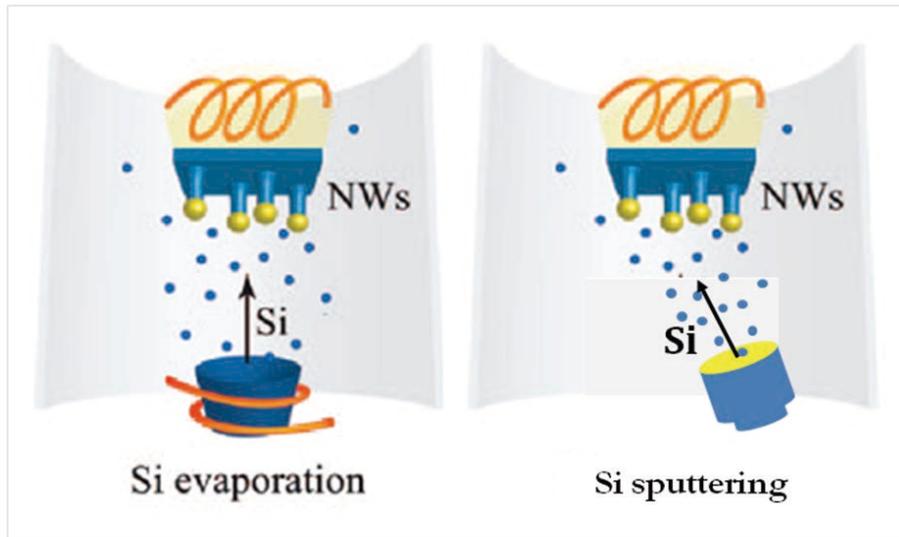


Figura 4.7 Esquema de la configuración del sistema de evaporación térmica y pulverización.

4.2.1 Evaporación térmica.

Al tratarse de una evaporación térmica, el silicio a evaporar es un silicio puro y sólido como las obleas. Por lo tanto, manualmente, en mortero de laboratorio, se trocea un trozo de oblea de silicio, hasta conseguir una granulometría aproximada de 0,5-1 mm. Se abre el equipo para colocar en el evaporador de tungsteno la cantidad suficiente de silicio para realizar varias evaporaciones, se cierra y se deja en vacío hasta alcanzar una presión base mínima de 10^{-8} Torr.

Desgraciadamente, como ya se ha comentado, en este equipo no existe un control real de la temperatura de evaporación sino que se controla de manera manual con un potenciómetro la potencia que atraviesa el tungsteno.

Durante el aumento de la potencia/temperatura, se observa un claro cambio de color del tungsteno de gris a rojo y a casi blanco, y se controla la evolución de la presión dentro del equipo respecto a la presión base. Cuando esta aumenta ligeramente se detiene el aumento de la potencia aplicada al evaporador, ya que se considera que en ese punto se ha conseguido sublimar el silicio.

Aunque se ha observado que la potencia útil variaba entre experimento y experimento posiblemente debido a la diferente cantidad de silicio presente en el evaporador o a restos del experimento anterior, la potencia útil ha resultado ser aproximadamente de un 52%.

La balanza de cuarzo situada dentro del equipo y que se coloca justo encima de la fuente de evaporación, permite medir el ritmo de deposición in situ. En este caso además, se ha utilizado la balanza como máscara de sombra, para impedir el depósito sobre el sustrato hasta obtener un ritmo de crecimiento lo más estable posible del orden de 0,021 nm/s.

Para conseguir una deposición homogénea sobre toda la superficie del sustrato, el portasustratos gira según su eje normal manteniendo el sustrato paralelo al evaporador. Mientras se realiza el tratamiento térmico se recomienda empezar a estabilizar el procedimiento de evaporación para que nada más terminar el tratamiento térmico se pueda proceder a la deposición.

La temperatura del sustrato durante la evaporación térmica también se controla con la finalidad de mantener las gotas eutécticas oro-silicio en estado líquido.

Se han realizado 5 evaporaciones diferentes con diferentes condiciones de crecimiento, variando principalmente la temperatura de depósito y tiempo. Las evaporaciones se han aplicado a dos tipos de orientación cristalográfica a la vez.

A continuación, la tabla 4.3, que resume las evaporaciones térmicas realizadas.

Ensayo	Orientación	Tratamiento térmico		Evaporación térmica		
		T (°C)	t (min)	P (%)	T Substrato (°C)	t (min)
1	(111)	400	20	53	370	20
	(001)					
2	(111)	450	20	51	420	60
	(001)					
3	(001)	450	20	49	450	60
	(111)					
4	(001)	450	20	47	500	60
	(111)					
5	(111)	700	10	51	700	60
	(001)					

Tabla 4.3 Resumen de parámetros de las evaporaciones térmicas realizadas en el proyecto.

4.2.2 Pulverización catódica por RF

La pulverización catódica RF se utilizó como método alternativo a la evaporación térmica debido a la falta de resultados evidentes con esta última. Aunque era una apuesta arriesgada ya que la pulverización trabaja a presiones mucho más altas que la evaporación, 5 mTorr de argón respecto a 10^{-8} Torr, el mejor control de la cantidad de silicio evaporado, y por lo tanto la sobresaturación en la zona de crecimiento, nos pareció necesario realizar alguna prueba. Cabe decir que sólo se han publicado dos artículos en los que se obtiene nanohilos de silicio mediante esta técnica lo que demuestra la dificultad del método.

Utilizando los ritmos de crecimiento dados por la calibración, las capas fueron depositadas a 5 mTorr de argón, con un flujo de argón de 25 sccm, con un ritmo de crecimiento entorno a 0,1 nm/s.

Las pruebas realizadas se listan en la tabla 4.4, donde se observa la variación en potencia de RF (relacionado con el ritmo de depósito), de la duración del depósito y el tiempo de su correspondiente tratamiento térmico.

Ensayo	Orientación	Capas (nm)	Tratamiento térmico		Pulverización catódica		
			T (°C)	t (min)	P (W)	T Sustrato (°C)	t (min)
1	(111)	Au (2)	700	10	75	700	40
	(111)	Au (2) máscara					
	(001)	Au (2)					
	(001)	Au (2) máscara					
2	(001)	Au (2)	700	10	150	700	120
	(111)	Au (2)					
3	(001)	Au (2) máscara	500	20	60	500	60
	(001)	Au (2)					
4	(111)	Si(2), Al(24), Si(2)	700	30	75	700	180
	(001)	Si(2), Al(24), Si(2)					
5	(001)	Al(14,28), Si(1,43)	700	25	120	700	50
	(001)	Si(1,43), Al(14,28), Si(1,43)					
	(001)	Si(grad), Al(14,28), Si(1,43)					

* *máscara se refiere al uso de las esferas de PE como máscara*

Tabla 4.4 Resumen de parámetros de las pulverizaciones catódicas realizadas en el proyecto.

Finalmente se han terminado las pruebas llevando a término una prueba por VSS, ya argumentado en el estado de arte [26,27]. Para poder realizar esta prueba, es necesario bajar la temperatura por debajo del punto eutéctico una vez realizado el tratamiento térmico. Esta disminución de temperatura se hace de forma manual y muy lentamente para evitar la solidificación de las gotas y obtener así una aleación líquida sub-enfriada. La velocidad de enfriamiento, será aproximadamente de 2°C por cada 90 segundos. Una vez alcanzada una temperatura inferior a 577°C, en nuestro caso 510°, se procede a pulverizar silicio a un ritmo medio-bajo. En la tabla 4.5 se puede observar el resumen de las muestras sometidas al tratamiento VSS.

Ensayo	Orientación	Capas (nm)	Tratamiento térmico		Pulverización catódica		
			T (°C)	t (min)	P (W)	T sustrato (°C)	t (min)
VSS	(111)	Si(0,5), Al(5), Si(0,5)	600	25	100	510	75
	(111)	Al(5), Si(0,5)					
	(111)	Si (grad), Al(5), Si(0,5)					
	(001)	Si (grad), Al(5), Si(0,5)					

Tabla 4.5 Parámetros utilizados en el ensayo por método VSS.

5. RESULTADOS

En este apartado se describen y discuten las nanoestructuras crecidas utilizando las técnicas presentadas en el capítulo experimental con las diferentes estrategias descritas en el apartado metodologías.

5.1 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DEL CATALIZADOR

En esta primera etapa se realizó un estudio sobre de la formación del eutéctico en función del tratamiento térmico - temperatura y duración - y el tipo de catalizador utilizados.

En la tabla 5.1 se muestra el resumen de los diferentes tratamientos. En el caso del oro se utilizaron capas de 2 nm de espesor que fueron tratadas entre 400 y 450 °C durante 10 y 20 minutos. En el caso del aluminio, se utilizaron además, bicapas y tricapas de aluminio-silicio y silicio-aluminio-silicio, respectivamente, siguiendo la estrategia descrita por Zhaio et al. [58]. En este caso las capas fueron tratadas entre 600 y 800°C y durante tiempos de 10 a 25 minutos.

Ensayo	Orientación	Formación de capa			Tratamiento térmico	
		e1(nm)	e2 (nm)	e3 (nm)	T (C°)	t (min)
1	(001), (111)	-	Au 2	-	400	10
2	(001), (111)	-	Au 2	-	400	20
3	(001), (111)	-	Au 2	-	450	20
4	(001), (111)	-	Al 5	-	600	20
5	(001), (111)	-	Al 5	-	700	20
6	(001), (111)	-	Al 5	-	800	10
7	(001), (111)	-	Al 5	Si 1	600	25
		Si 0,5				
8	(001), (111)	-	Al 5	Si 1	700	25
		Si 0,5				

Tabla 5.1 Conjunto de tratamientos térmicos realizados.

5.1.1 Tratamientos térmicos del oro-silicio.

En la figura 5.1 se muestra la morfología superficial de las capas antes y después de los diferentes tratamientos. Como se observa en la figura 5.1 las capas de oro, de 2 nm, presentan una morfología discontinua debido a su reducido espesor y a la baja mojabilidad del oro sobre el silicio. Al someter dichas muestras a un tratamiento térmico observamos la formación de aglomerados o “gotas”, las dimensiones y distribución de las cuales varían en función de la temperatura y de la duración del tratamiento.

De manera general se observa un comportamiento muy distinto entre las capas depositadas sobre Si (111) y Si (001). En el primer caso, se observa la formación de unas estructuras de forma muy irregular que varían entre 20 a 50 nm de tamaño para los tratamientos realizados a 400°C durante 10 minutos hasta los 100 nm aproximadamente para 450°C durante 20 minutos. En estos sustratos se observa, además, en algunas zonas una aglomeración de gotas redondas de tamaño mucho más pequeño, de entorno a 10 nm para 400°C durante 10 min y de casi 30 nm para 450°C durante 20 min. Aparecen además, a lo largo de toda la superficie de los sustratos (111), partículas de gran tamaño (50-300 nm), aunque con una densidad menor que las nanoestructuras anteriormente descritas.

En el caso de las capas depositadas sobre Si (001) no se observa una diferencia tan marcada entre las diferentes temperaturas o la duración del tratamiento. De forma general se observa una formación de gotas más esféricas que en Si (111) con una gran variación de tamaño, entre 10 y 50 nm aproximadamente. En algunas zonas también se observa la formación de gotas redondas pero en menor densidad.

Aunque es difícil de discernir, sobre todo en las imágenes tomadas con electrones secundarios; imágenes de morfología tomadas con los detectores Inlens y de electrones retrodispersados nos han mostrado que las estructuras irregulares más oscuras en la imagen de retrodispersados (figura 5.2), se corresponden con el material más ligero, seguramente la aleación silicio-oro, mientras que las gotas más redondas y más claras corresponden a un material más pesado y denso como el oro.

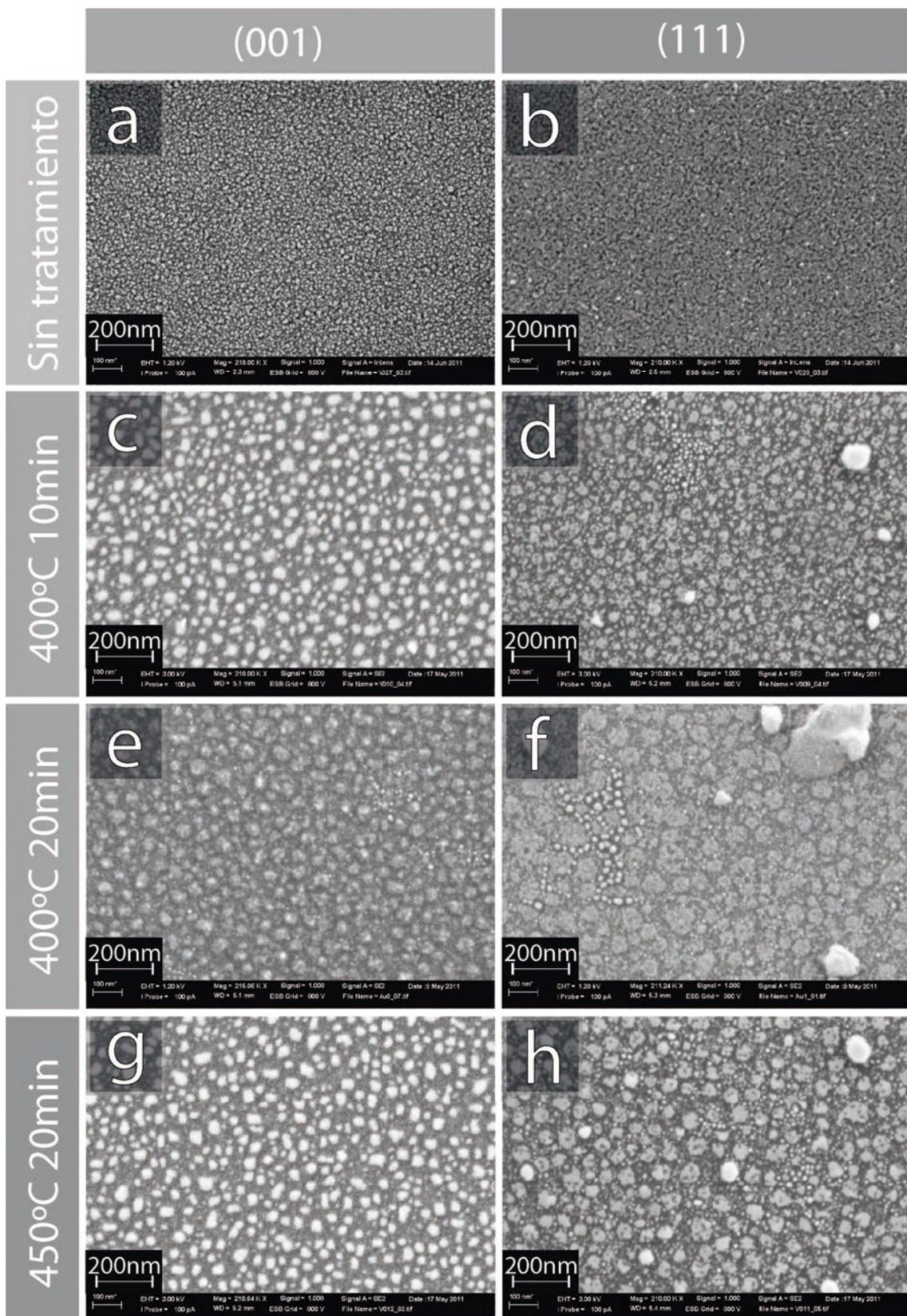


Figura 5.1 Conjunto de imágenes SEM de tratamientos térmicos en sustratos con oro como catalizador. Se pueden observar los 3 tratamientos térmicos en función de temperatura-tiempo y orientación cristalográfica del sustrato.

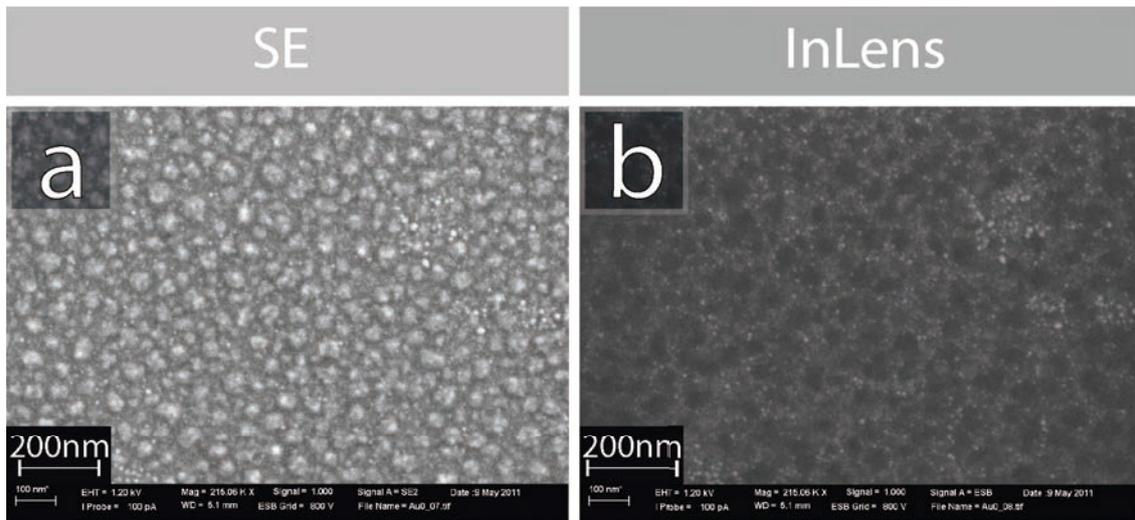


Figura 5.2 Imagen SEM comparativa entre señal de electrones secundarios a y señal backscattered b.

5.1.2 Tratamientos térmicos con aluminio-silicio.

- **Monocapas de aluminio**

Como el eutéctico de la aleación aluminio silicio se encuentra a 577°C, los tratamientos térmicos se han realizado por encima de esta temperatura, en concreto para los sustratos de una sola capa, a 600°C durante 20 minutos, 700°C durante 20 minutos y 800°C durante 10 minutos.

En la figura 5.3 se muestra la morfología superficial de las capas después de los diferentes tratamientos térmicos, Como se observa en la figura 5.3, las capas de silicio presentan una morfología continua, no se observa, por lo tanto, ninguna formación de aglomerados o “gotas” ni siquiera a 800°C, 233°C por encima de la temperatura de la fase eutéctica.

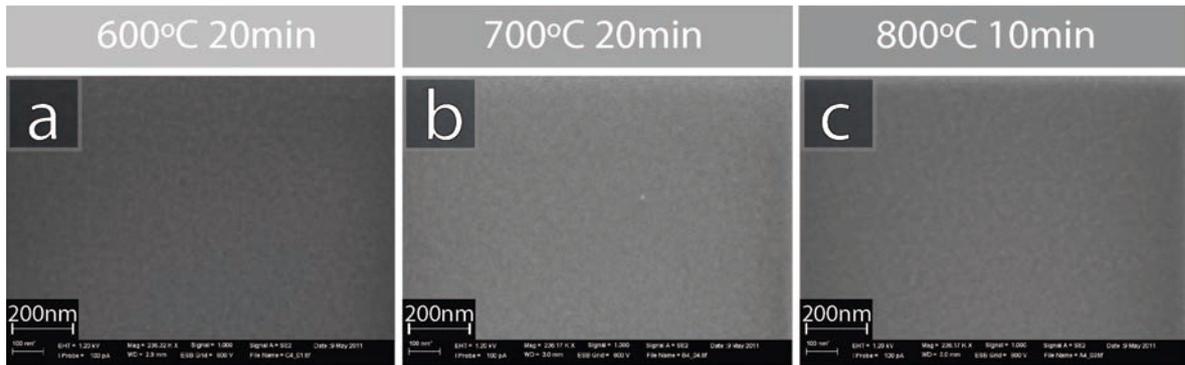


Figura 5.3 Imágenes SEM de los resultados de los tres tratamientos térmicos a los sustratos monocapa de aluminio, tabla 5.1.

Para intentar promover la reacción del aluminio con silicio, se opta por aportar silicio en forma de capa delgada preparada mediante pulverización catódica, siendo este menos denso que el silicio monocristalino de las obleas utilizadas.

- **Bicapas y tricapas de aluminio-silicio**

Como se ha descrito en la metodología, se determina el espesor de las capas de silicio y de aluminio utilizando el sistema tricapa Si-Al-Si para obtener la composición eutéctica. En el caso del sistema bi-capa se mantienen los mismos espesores.

En la figura 5.4 se muestran las micrografías de superficie de las capas depositadas sobre Si (001) y Si (111) sometidas a diversos tratamientos.

En ninguno de los casos estudiados se observa la formación de gotas dispersas a lo largo del sustrato. Sin embargo, en comparación con la monocapa, en estos dos casos sí que se obtiene la ruptura de la capa en una capa discontinua donde se observan claramente las fronteras de grano, aunque con granos que presentan formas y dimensiones muy irregulares. De manera general, los granos obtenidos en los tratamientos sobre las tricapas son de mayor tamaño que los obtenidos en las bicapas, y para el caso de aquellas capas depositadas en forma de tricapa, parece que los granos observados en sustratos (111) son mayores que en sustratos (001). Tampoco se observa ningún cambio significativo de las dimensiones de los granos en función de la temperatura de tratamiento.

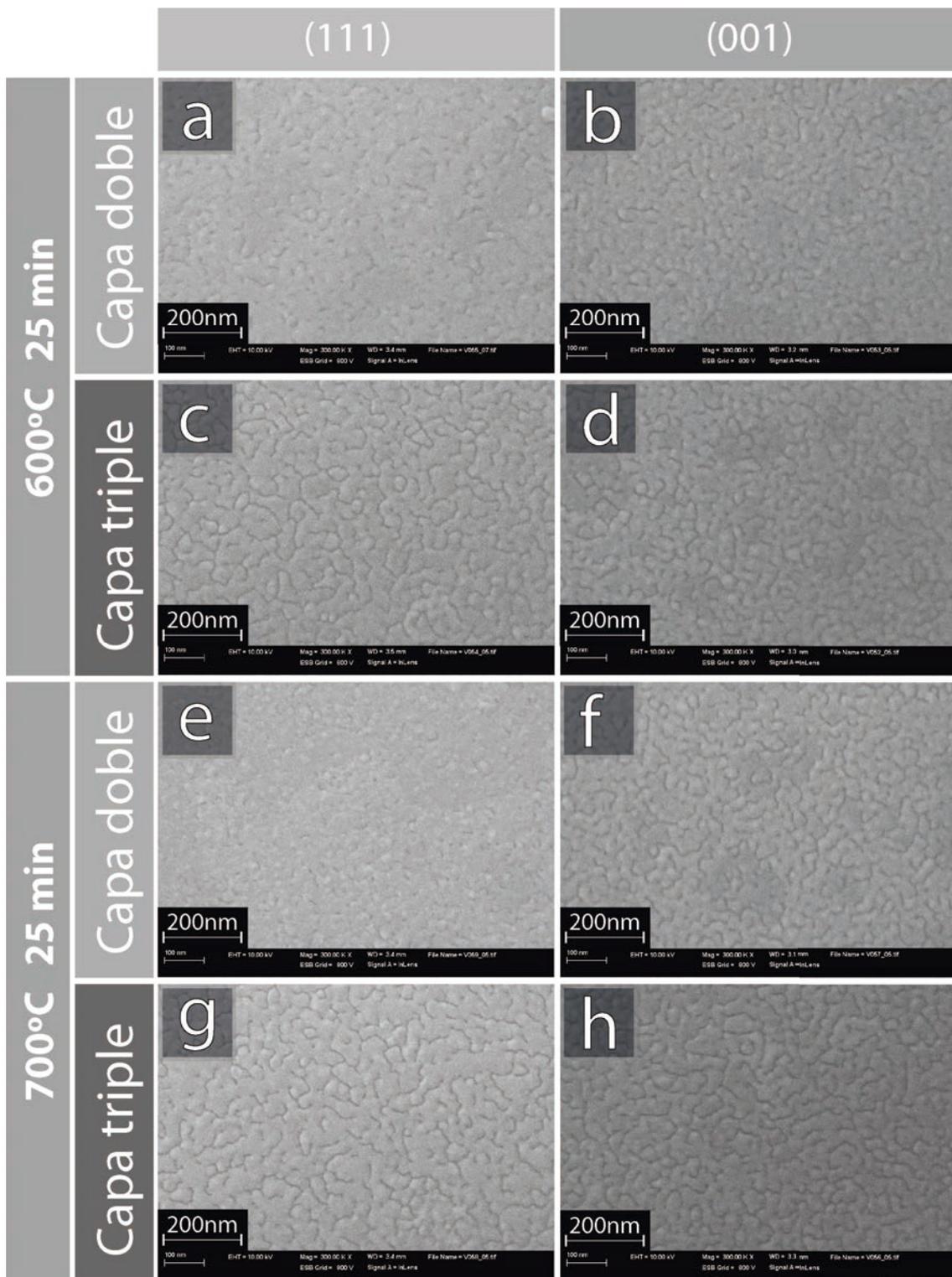


Figura 5.4 Conjunto de imágenes SEM de tratamientos térmicos en sustratos multicapa de aluminio como catalizador. Se pueden observar los 2 tratamientos térmicos en función de temperatura, tiempo, multicapa y orientación cristalográfica del sustrato.

5.2 CRECIMIENTO DE NANOESTRUCTURAS DE SILICIO.

Se han realizado diferentes evaporaciones, mediante evaporación térmica y pulverización catódica de silicio puro.

Para intentar crecer nanohilos de silicio sobre las estructuras anteriormente descritas se ha utilizado inicialmente oro sometido a tratamientos térmicos de entre los 400 y 450°C previstos. Sin embargo, debido a la falta de resultados se han adaptado los procesos, aumentando en la mayoría de casos la temperatura de formación del eutéctico.

Asimismo, en el caso del oro, para intentar diferenciar con más precisión las zonas recubiertas por catalizador de las zonas libres, se ha utilizado, en algunos casos, una plantilla de esferas de poliestireno que nos ha ayudado a depositar oro sólo en zonas determinadas de la muestra.

En el caso del aluminio se ha optado por una estrategia de formación de bicapas y tricapas como se ha descrito en la metodología.

5.2.1 Evaporación de silicio mediante evaporación térmica

Con esta técnica de evaporación se han utilizado solamente capas de oro como elemento catalizador. En la tabla 5.2, se muestran las pruebas realizadas sobre sustratos de silicio (001) y (111). En los primeros casos, se utilizaban temperaturas de deposición ligeramente inferiores a la temperatura de tratamiento, 370°C frente a 400°C y 420°C frente a 450 °C, para intentar limitar el crecimiento del diámetro de los nanohilos [28]. En los siguientes casos, al no tener resultados satisfactorios se opta, por el contrario, por igualar y hasta aumentar la temperatura de depósito frente a la de tratamiento; llegándose a probar temperaturas de tratamiento y de depósito de 700°C muy por encima de la temperatura del eutéctico Au-Si (363°C).

Asimismo, se varía ligeramente la potencia de evaporación entre 47 y 53 %, simplemente porque el ajuste manual no permite un control exacto de la temperatura de sublimación y en función del peso y volumen de cada silicio a evaporar, la potencia necesaria varía y debe ser reajustada.

Por último, se aumenta también la duración de la evaporación respecto al primer ensayo, de cara a evitar cualquier problema de cinética de crecimiento lenta que nos impidiese obtener crecimiento de nanohilos.

Ensayo	Orientación	Tratamiento térmico		Evaporación térmica		
		T (°C)	t (min)	P (%)	T Substrato (°C)	t (min)
1	(111)	400	20	53	370	20
	(001)					
2	(111)	450	20	51	420	60
	(001)					
3	(001)	450	20	49	450	60
	(111)					
4	(001)	450	20	47	500	60
	(111)					
5	(111)	700	10	51	700	60
	(001)					

Tabla 5.2 Parámetros utilizados en las evaporaciones térmicas sobre sustratos Au-Si.

En la primera evaporación térmica, para un depósito a 370°C de 20 minutos se observa, una superficie relativamente plana (figura 5.5 a y b), aunque a mayores aumentos observamos una cierta rugosidad (figura 5.5 c y d). En ambos casos se obtiene un crecimiento en forma de capa delgada, no de nanohilos, con granos de entre 20 y 40 nm, aproximadamente. Las capas depositadas sobre silicio (111) presentan una mayor dispersión en el tamaño de grano, observándose en algunos casos granos de casi 80 nm.

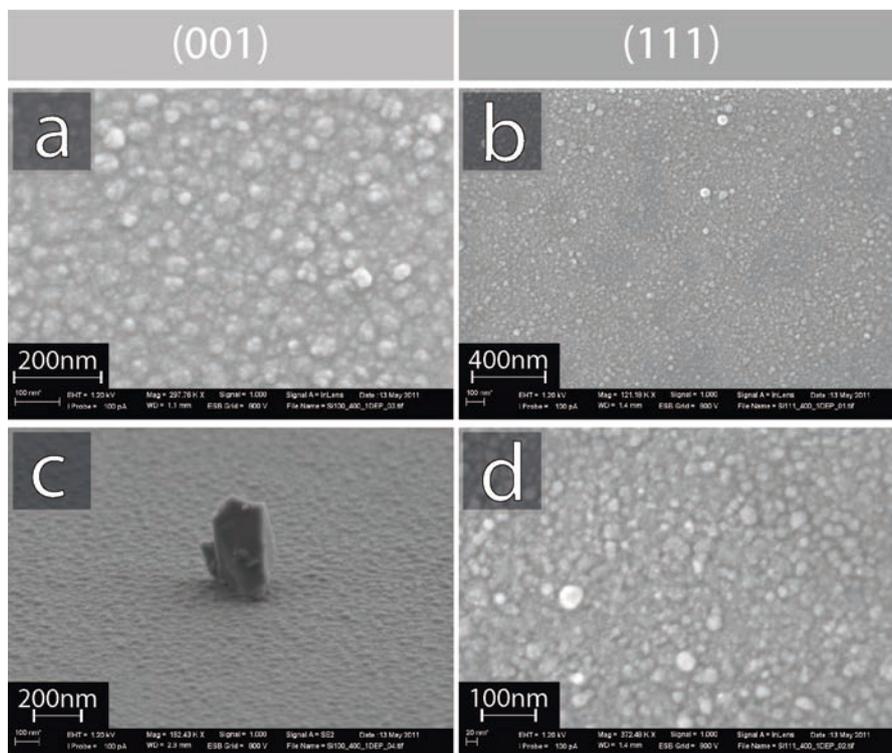


Figura 5.5 Imágenes SEM de los resultados del ensayo 1 tabla 5.2

En cualquier caso, aunque el estudio de la morfología post-tratamiento de las capas de oro parecía indicar que se habían formado correctamente las zonas eutécticas, no se observa el menor efecto de estas sobre un posible crecimiento preferencial del silicio y se obtiene por lo tanto una capa delgada de una cierta rugosidad que recubre las “gotas” de aleación oro-silicio.

En el segundo intento, aumentamos ligeramente la temperatura de tratamiento y de depósito. En este caso, seguimos sin observar un crecimiento en forma de nanohilos. Se observa sin embargo una rugosidad mayor. Como en el caso anterior, las capas sobre Si (001) son más uniformes mientras que las capas depositadas sobre (111) presentan una dispersión de tamaños de grano mayor. Remarcar que en este caso hemos realizado imágenes de una sección de ruptura transversal para poder determinar con mayor exactitud la altura de los granos obtenidos.

En ambos casos, con mayor precisión en las imágenes de la figura 5.6 **c** y **d**, se observa como la sección parece estar formada por una capa continua de unos 10 a 20 nm, en función del sustrato, donde se embeben los granos de mayor volumen (de 20 a 80 nm).

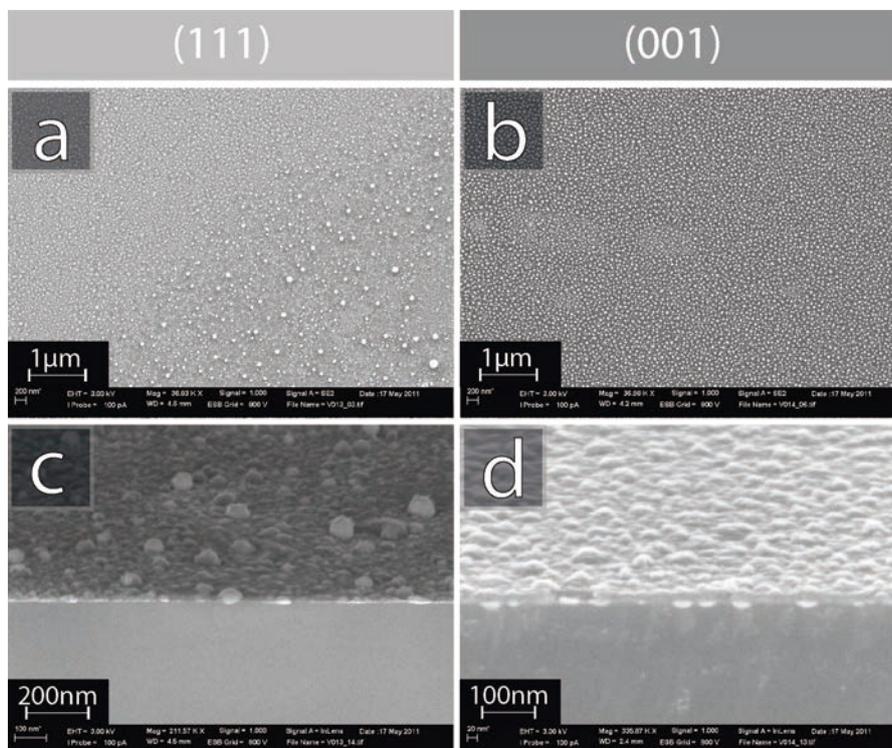


Figura 5.6 Resultados en sustratos (111) y (001) del ensayo 2 tabla 5.2

Desgraciadamente no podemos realizar espectros EDS de composición en áreas tan pequeñas como para poder diferenciar los componentes de la capa matriz de los componentes de los granos embebidos. Sin embargo, utilizando el sensor Inlens, podemos confirmar por diferencia de contraste que la composición es diferente. A priori uno tendería a pensar que los granos de mayor tamaño provienen de las gotas de oro o eutéctico formadas durante el tratamiento térmico y que al disminuir la temperatura de tratamiento hasta la temperatura de depósito, estas se han solidificado impidiendo la difusión a través de líquido, impidiendo un crecimiento VLS.

Siguiendo el código de colores, oscuro/ligero y claro/pesado, la matriz plana estaría formada por silicio mientras que las estructuras serían aleaciones Al-Si y las gotas esféricas serían principalmente oro.

Por otro lado, el tamaño de los granos observados, especialmente en los sustratos (111), es mayor que el de los observados después del tratamiento térmico. Eso podría ser debido a que aunque se deposita silicio sobre fase sólida algo de este difunde en la aleación eutéctica aumentando así su tamaño por un proceso VSS.

Gracias a la media del espesor podemos determinar un ritmo de crecimiento de la capa entre 1,5 Å/min para (111) y de 3 Å/min para (001).

En las siguientes pruebas, para intentar evitar la posible solidificación del eutéctico antes de empezar a suministrar silicio a la etapa de vaporización, mantenemos la temperatura de depósito igual o mayor que la del tratamiento térmico evitando así la etapa de enfriado. Aumentamos por lo tanto la temperatura de depósito de 450 a 500 y 700°C.

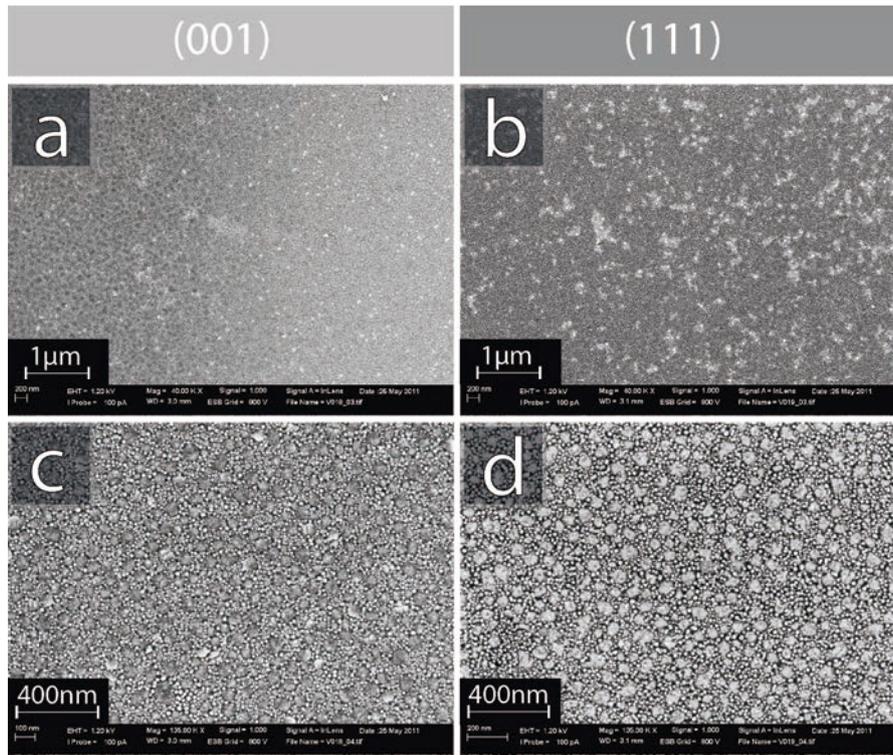


Figura 5.7 Resultados ensayo 3 tabla 5.2, manteniendo temperatura de sustrato durante evaporación a 450°C

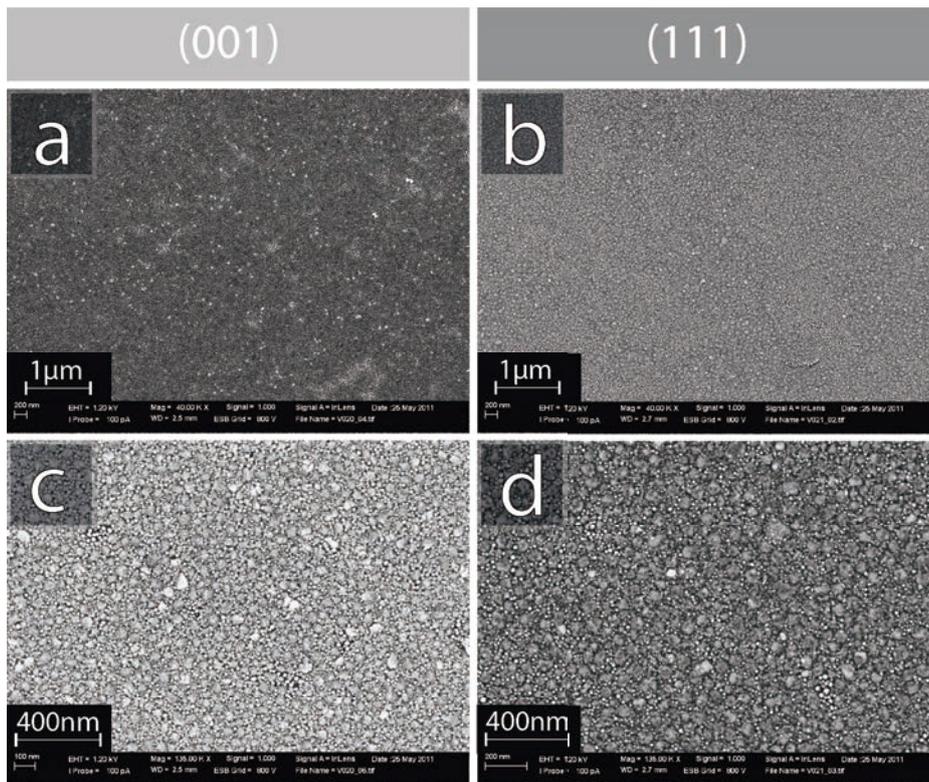


Figura 5.8 Resultados ensayo 4 tabla 5.2, aumentando temperatura de sustrato durante evaporación a 500°C

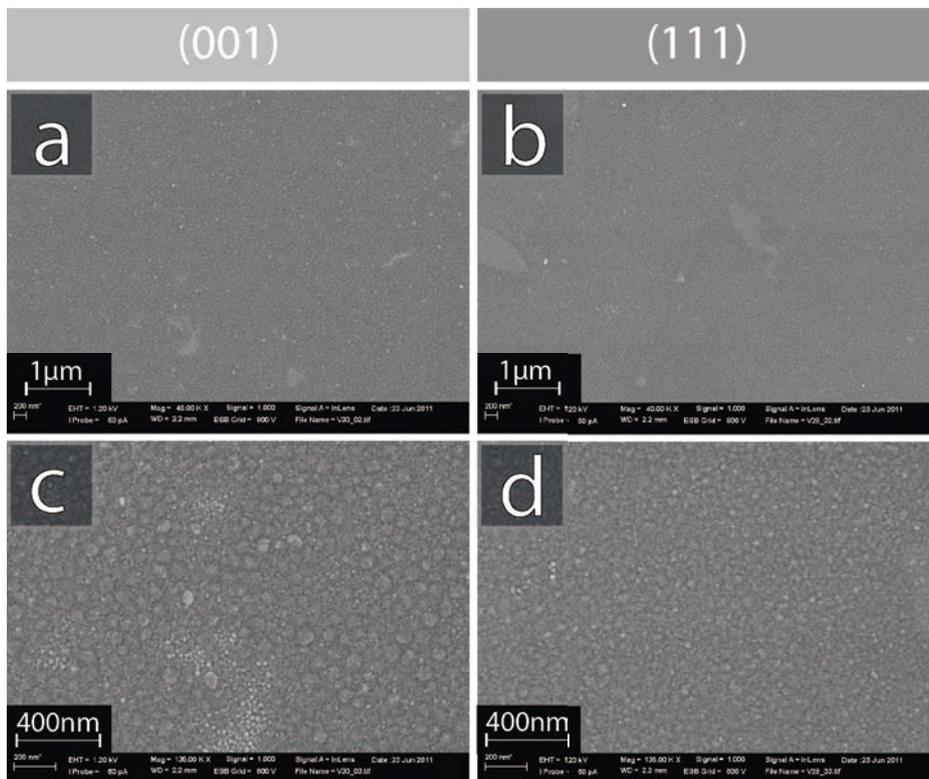


Figura 5.9 Resultados ensayo 5 tabla 5.2, aumentando temperatura de sustrato durante evaporación a 700°C

Estos tres tratamientos presentan una distribución muy parecida, en donde se pueden apreciar dos tipos de granos, distribución bimodal. En los sustratos (111) hay granos muy pequeños comprendidos entre 5 y 15 nm y otros más grandes entre 30 y 90 nm. En las figuras 5.7, 5.8 y 5.9, donde se muestran los resultados de estos tres tratamientos térmicos. Se puede observar como apenas hay influencia de la temperatura de depósito simplemente un ligero cambio del tamaño de los granos al aumentar la temperatura.

Del mismo modo, sobre sustratos (001), se pueden apreciar también dos tipos de esferoides: unos relativamente grandes, con tamaños que oscilan entre 30 y 70 nm, entre estos alguno muy irregular que llega a los 90 nm; y otros más pequeños y más brillantes, lo que implica mayor concentración de oro, con diámetros de entre 5 y 15 nm. Los esferoides pequeños son más abundantes y cubren más superficie.

Aunque no se muestra aquí, imágenes oblicuas de la superficie de los tres tratamientos han mostrado que el crecimiento vertical ha sido muy pequeño: inferiores a 5 nm aproximadamente, para 60 minutos de evaporación.

Podemos concluir que el procedimiento de evaporación térmica no ha dado los resultados esperados. Los tratamientos térmicos parecen ser los adecuados ya que todo indica que se forman gotas de líquido, el problema radica posiblemente en la selección de la temperatura de depósito y en el control del ritmo de evaporación. El espesor de las capas obtenidas a temperaturas medias, entorno a 400°C, nos permite determinar ritmos de evaporación alrededor de los pocos Angstrom por minuto, lo que parece suficientemente lento como para promover el crecimiento VLS pero que a su vez parece ser demasiado rápido ya que el silicio que llega al sustrato no tiene tiempo de difundir dentro de la gota de eutéctico.

5.2.2 Evaporación de silicio mediante pulverización catódica

En este apartado se describen y analizan los resultados obtenidos evaporando silicio mediante pulverización catódica utilizando dos tipos de catalizador, oro y aluminio. El sistema de pulverización catódica, a diferencia de la evaporación térmica, permite un mayor control del ritmo de deposición.

Además, el uso de la pulverización catódica nos abre la posibilidad de usar aluminio como catalizador ya que este se puede evaporar en el mismo equipo sin peligro de que se pueda oxidar superficialmente.

Por otro lado algunos autores [26,27] comentan que es posible crecer nanohilos de silicio mediante metodología VSS siempre que se utilice aluminio como catalizador. Teniendo en cuenta que las pruebas anteriores parecen indicar que podríamos tener una solidificación del eutéctico previa o durante la evaporación, trabajar en VSS podría ser una solución.

5.2.2.1 Crecimiento sobre Au-Si.

En esta primera serie de muestras se utiliza el oro como elemento catalizador. Para intentar distinguir con más facilidad el efecto catalizador del oro se utilizan dos tipos de morfología de sustrato: los convencionales utilizados hasta ahora formados por una capa de 2 nm de oro, y otros donde se ha utilizado la máscara de sombra formada por esferas de poliestireno. En todos los casos se utilizaran las dos orientaciones del silicio (001) y (111).

Con estos sustratos, se han realizado tres intentos, en condiciones muy diferentes para intentar aproximarnos a las condiciones ideales. En la tabla 5.3 se muestran los parámetros utilizados en las tres pulverizaciones.

Ensayo	Orientación	Tratamiento térmico		Pulverización catódica		
		T (°C)	t (min)	P (W)	T Sustrato (°C)	t (min)
1	(111), (001)	700	10	75	700	40
	(111), (001) máscara					
2	(001), (111)	700	10	150	700	120
3	(001) máscara	500	20	60	500	60
	(001)					

* *mascara se refiere al uso de las esferas de PE como máscara*

Tabla 5.3 Parámetros utilizados en las pulverizaciones catódicas sobre sustratos Au-Si

En una primera prueba, simulando los últimos experimentos con evaporación térmica, se han calentado los sustratos a 700°C durante 10 minutos, muy por encima de la temperatura del eutéctico para intentar asegurarnos la formación del líquido. En este caso se ha escogido una potencia de pulverización de 75 W a 5 mTorr de presión simulando las condiciones de Zhao et al. [58].

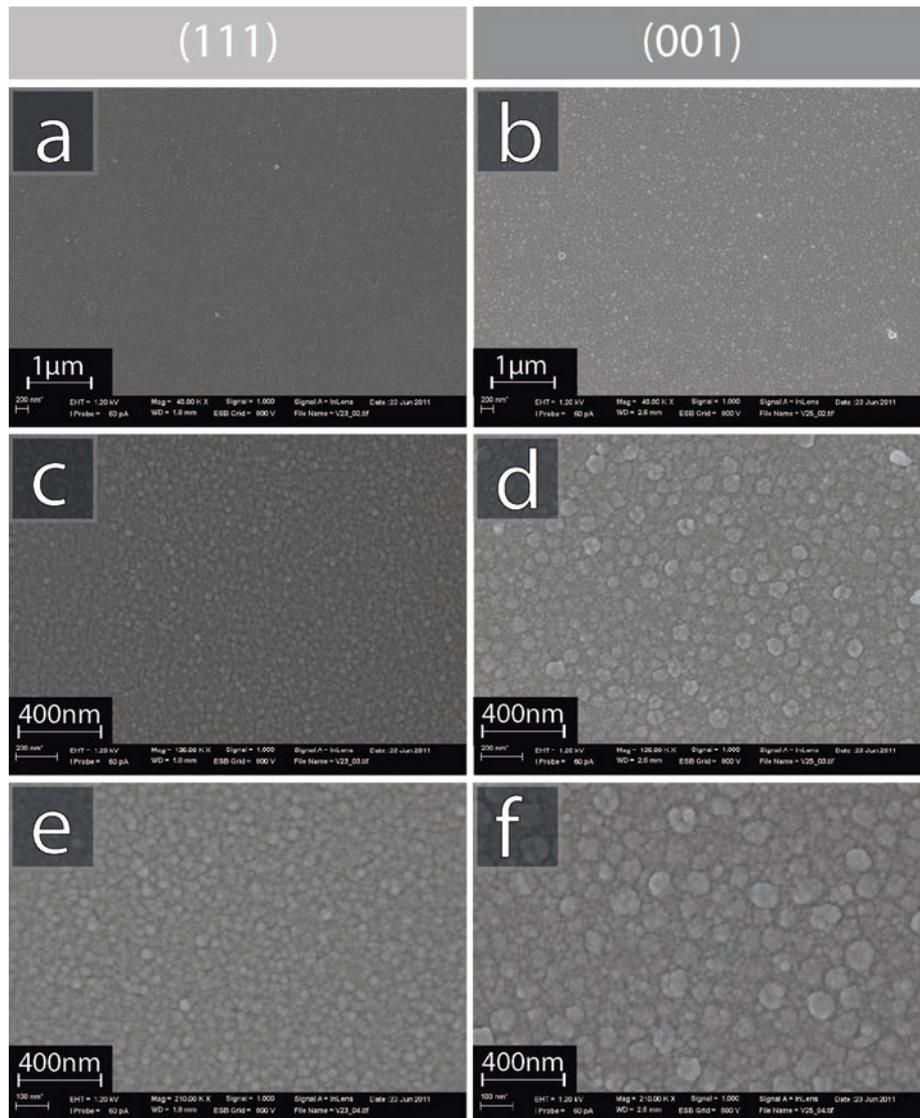


Figura 5.10 Resultados ensayo 1 tabla 5.3 de sustratos sin máscara de esferas de PE.

Como se observa en las micrografías de la figura 5.10 en ambos sustratos se obtiene una capa uniforme y de morfología homogénea, las imágenes a mayores aumentos permiten determinar sin embargo que sobre los sustratos Si (111) se obtiene un tamaño de grano más pequeño entre 10 y 20 nm, mientras que las capas depositadas sobre Si (001) presentan una distribución mayor con diámetros entre los 10 y los 80 nm aproximadamente.

5.RESULTADOS

En ninguno de los casos se observa un crecimiento preferencial, lo que hace pensar que en este caso el oro tampoco está actuando como catalizador.

Para comprobar el efecto del oro, comparamos la morfología de estas capas con la obtenida sobre los sustratos con oro localizado, figura 5.11.

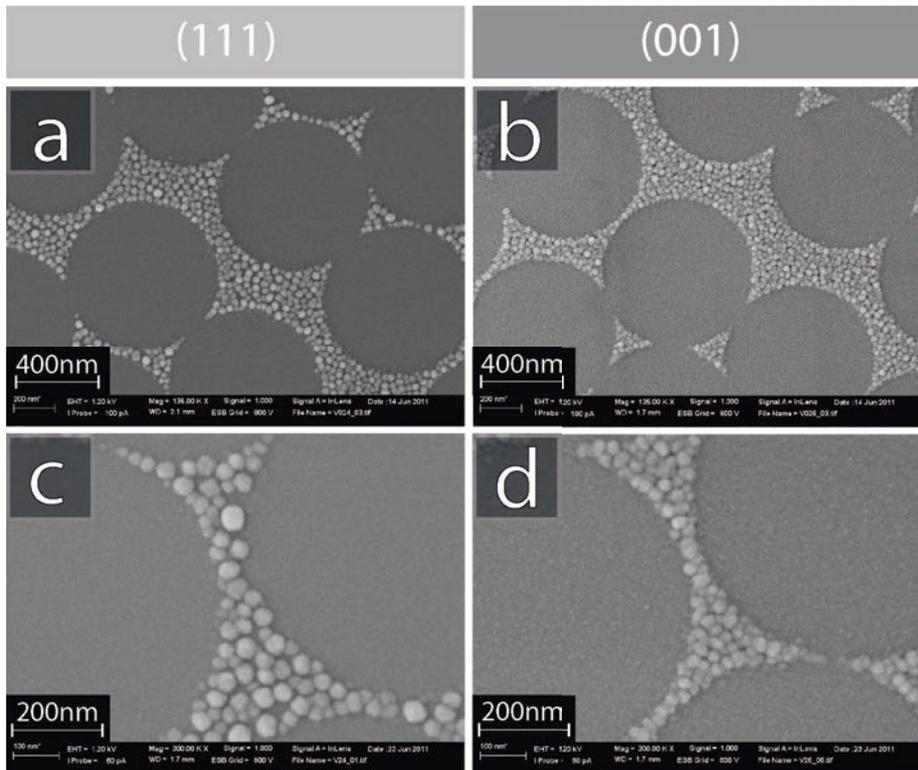


Figura 5.11 Resultados ensayo 1 tabla 5.3 de sustratos con máscara de esferas de PE.

Como se observa en las micrografías, en este caso se aprecia mejor la formación de islas separadas entre ellas, con diámetros de entre 25 a 50 nm para las capas depositadas sobre (111) e inferiores de entre 20 a 30 nm sobre las depositadas sobre Si(001). Además, aunque se observa un ligero depósito en la zona sin oro, la capa directamente depositada sobre el silicio presenta un tamaño de grano muy pequeño casi inapreciable a grandes aumentos. Por lo tanto, en este caso podemos confirmar que se produce un efecto catalizador y que las islas crecen preferencialmente donde se sitúa el catalizador

Aunque la observación del crecimiento de islas dispersas es prometedora, el crecimiento presenta un bajo aspect-ratio, es decir que se espera un crecimiento mucho mayor en la dirección perpendicular al sustrato que lo visto en estas muestras.

Para intentar mejorar ese aspecto, en el siguiente ensayo se mantiene el tratamiento térmico y tipo de sustratos pero se aumenta la potencia y el tiempo de pulverización para ver el efecto del aumento del ritmo de evaporación y del tiempo.

Como se observa en las imágenes de la superficie, figura 5.12, la morfología obtenida difiere mucho entre las capas depositadas sobre Si (001) y sobre (111). En el caso de las capas depositadas sobre (001) se obtiene un revestimiento uniforme a lo largo de la superficie donde se aprecian claramente las fronteras de grano. Se observa un crecimiento de tipo “coliflor” con granos de entre 10 a 20 nm que conforman aglomeraciones de mayor tamaño entre 100 y 150 nm. Al observar la sección transversal de la muestra se aprecia un crecimiento relativamente denso de los granos en la intercara del sustrato, densidad que disminuye en superficie donde se observan claramente las fronteras de grano. Así mismo, observamos una capa de 260 nm que al ser depositada durante 2 h nos da un ritmo de crecimiento entorno a 2 nm/min.

Las capas depositadas sobre Si (111) presentan una superficie todavía más rugosa, con una dispersión en tamaño de las islas mucho mayor. Observamos el mismo crecimiento en forma de coliflor pero en este caso las aglomeraciones pueden llegar a diámetros de 400 a 500 nm aproximadamente.

Asimismo, si comparamos la sección transversal de las dos muestras observamos una diferencia clara. En este caso, se observa una capa continua de unos 200 nm de espesor, dando lugar a un crecimiento de 1.6 nm/min aproximadamente, sobre la cual en algunos lugares concretos se produce el crecimiento de unos granos esféricos de hasta 400 nm de altura dando lugar a ritmos de 3.3 nm/min.

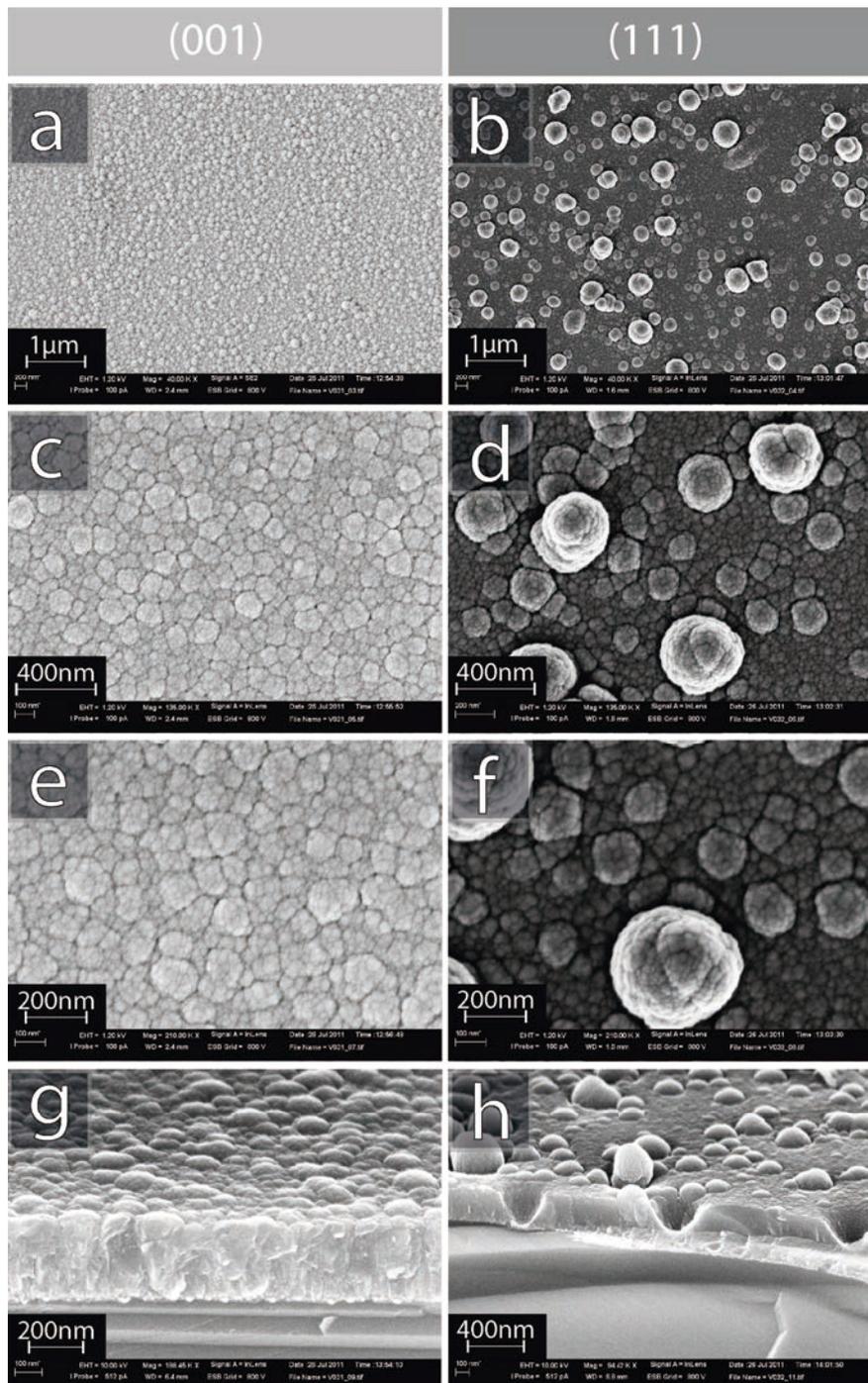


Figura 5.12 Resultados ensayo 2 tabla 5.3.

Como se observa en la imagen la sección transversal, figura 5.12.h, en la mayoría de los casos, estos granos parecen estar totalmente separados de la matriz y llegan a desprenderse de la capa.

Parece por lo tanto que sobre los sustratos Si (111) se ha producido un efecto catalítico mucho mayor y que allí donde se localizaba la gota de eutéctico se ha producido un crecimiento mucho mayor que sobre el resto del sustrato. Notar que el ritmo de crecimiento obtenido sobre Si (001) se sitúa aproximadamente en una media entre los dos crecimientos obtenido en Si (111), confirmando que en el primer caso no hay un efecto de distribución superficial del eutéctico. Se confirma por lo tanto, que las gotas de eutécticos se forman con más facilidad sobre el sustrato Si (111) que sobre el sustrato Si (001).

En cualquier caso, el ritmo de crecimiento y por lo tanto el ritmo de evaporación parece ser demasiado grande como para promover un crecimiento VLS. En el siguiente ensayo se disminuye la potencia de pulverización así como la temperatura de depósito y se aumenta la duración del experimento, en un último intento por obtener nanoestructuras con un elevado aspect-ratio.

Remarcar que al disminuir la temperatura de depósito, para reducir el ritmo de crecimiento, decidimos reducir a la misma temperatura el tratamiento previo de cara a evitar una posible resolidificación del eutéctico durante el enfriamiento (poco controlado en nuestro equipo). Para asegurarnos la formación de gotas aumentamos sin embargo la duración del calentamiento hasta 60 minutos.

Desgraciadamente, como se observa en la figura 5.13 aunque se obtiene una buena distribución de las nanoislas, que parecería indicar un tratamiento térmico correcto, las islas no han crecido verticalmente como se esperaba, obteniendo resultados parecidos a los obtenidos en el primer ensayo. En este caso la evaporación ha durado casi 4 horas y el resultado es decepcionante.

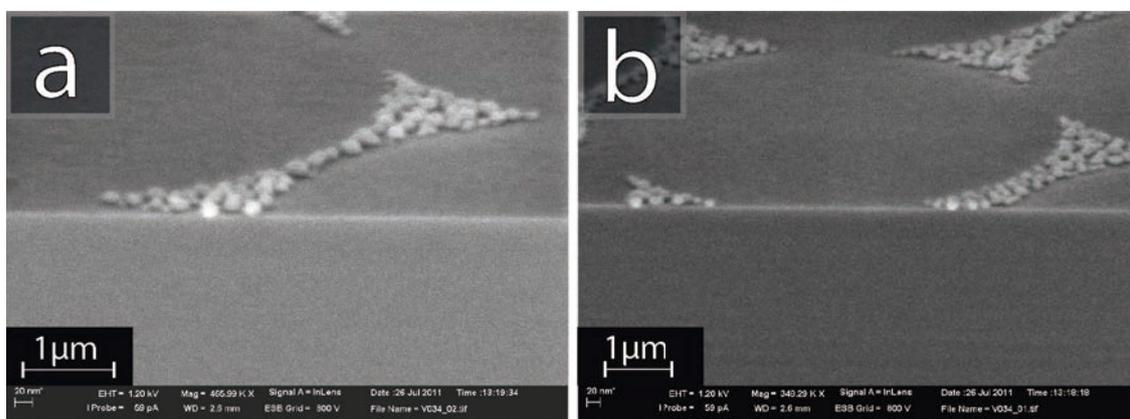


Figura 5.13 Resultados ensayo 3 tabla 5.3 de sustratos con máscara de esferas de PE.

5.2.2.2. Crecimiento sobre Al-Si.

Al no obtener resultados prometedores con catalizador de oro, se ha realizado un último intento de crecimiento de nanohilos mediante pulverización catódica utilizando aluminio como elemento catalizador.

En la tabla 5.4 se muestran los parámetros utilizados en estos intentos. En las dos primeras pruebas se han mantenido los mismos parámetros experimentales de las pruebas más prometedoras hechas con oro, es decir tratamientos y depósito a alta temperatura: 700°C.

Ensayo	Orientación	Tratamiento térmico		Pulverización catódica		
		T (°C)	t (min)	P (W)	T Sustrato (°C)	t (min)
VLS 1	(111), (001)	700	30	75	700	180
VLS 2	(001)	700	25	120	700	50
VSS 1	(111), (001)	600-->510	25-->60	100	510	75

Tabla 5.4 Parámetros utilizados en las pulverizaciones catódicas sobre sustratos Al-Si

Respecto a los tratamientos térmicos ya se hizo un estudio previo del comportamiento del aluminio a 700°C en bicapas Si/Al y tricapas Si/Al/Si que parecían promover la rotura de la capa y la formación del eutéctico, pero sin llegar a conseguirlo, por lo que sobre estas últimas pruebas se ha decidido hacer un aumento de grosores con el que se espera un mejor comportamiento.

Como ya se ha comentado en el apartado metodología, durante la primera evaporación se utiliza la tricapa Si/Al/Si, (2 nm/24 nm/2 nm) en las dos orientaciones de silicio y en la segunda evaporación, se disminuye un poco el grosor y se aplican los catalizadores bicapa Si/Al (1,43 nm/14,28 nm) y tricapa Si/Al/Si (1,43 nm/14,28 nm/1,43 nm).

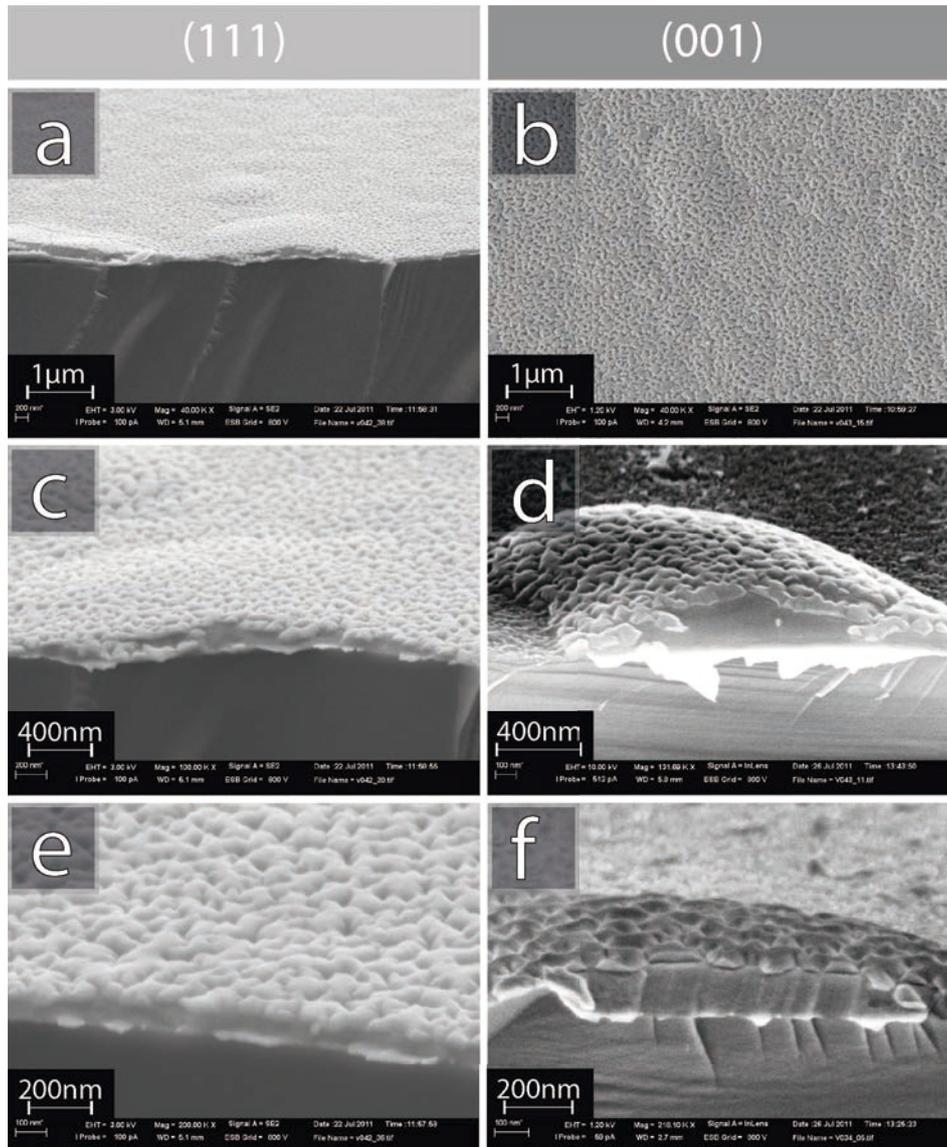


Figura 5.14 Conjuntos imágenes SEM, muestran resultados ensayo VLS1 tabla 5.4.

Como se muestra en las imágenes de la morfología superficial (figura 5.14) en ambos casos se obtiene una capa homogénea de alta porosidad. En las imágenes de sección se observa con más detalle que las capas están formadas por la superposición de una capa muy fina (<10 nm), de otra capa densa, más oscura en las imágenes, de espesor irregular a lo largo de la superficie entre 100 y 150 nm para Si (111) y de 150 a 250 nm para Si (001) y de una tercera capa discontinua y rugosa de granos entorno a los 50 nm de tamaño.

Desgraciadamente el análisis EDS no nos permite, en este caso tampoco, discriminar el Al del Si ya que ambos se encuentran diseminados por toda la superficie. En cualquier caso, la diferencia de tonalidad en las imágenes, especialmente cuando se usa el detector inlens nos permite saber que los materiales observados presentan diferente composición. Una hipótesis sería que la capa fina que se observa directamente en contacto con el sustrato es silicio o una aleación silicio-aluminio, mientras que la capa gruesa discontinua podría estar formada mayoritariamente por aluminio, el cual al llegar a la temperatura de fusión rompe la capa formando gotas de gran tamaño que quedan dispersadas por la superficie. Los granos en la parte superior del apilamiento corresponderían al silicio evaporado.

En cualquier caso, no podemos sacar muchas conclusiones de esta prueba ya que tal como muestran las imágenes de la figura 5.15 se observan zonas de la superficie que nos hacen sospechar que podríamos haber tenido problemas con el tratamiento superficial HF del silicio. Así, habrían quedado zonas limpias y zonas oxidadas que producirían un comportamiento distinto tanto en la formación del eutéctico como en el posterior crecimiento del silicio.

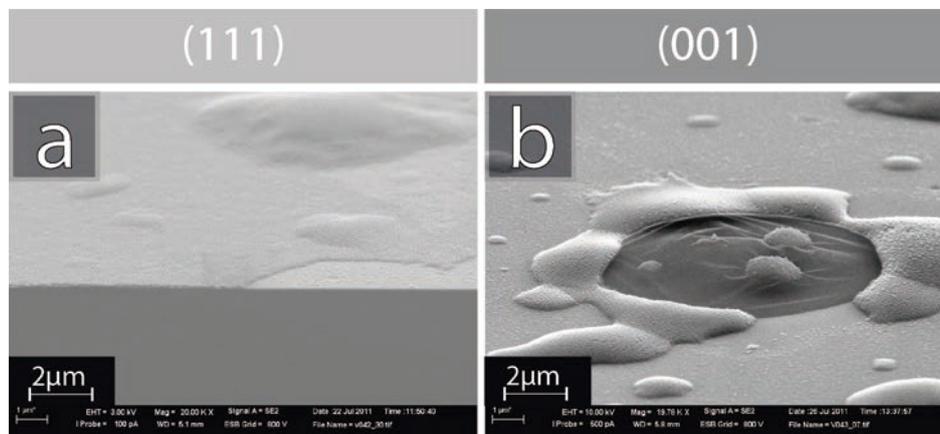


Figura 5.15 Imágenes SEM desde una vista oblicua muestran los defectos provocados por el tratamiento HF.

Por suerte, en ese mismo experimento, se colocó un sustrato de silicio sin tratamiento HF, las imágenes del cual se muestran en la figura 5.16. en donde se observa un depósito continuo menos poroso y más plano, en el que sobresalen algunos granos de mayor tamaño, pero donde no se observa la formación de “gotas” o montículos de alguno de los elementos depositados.

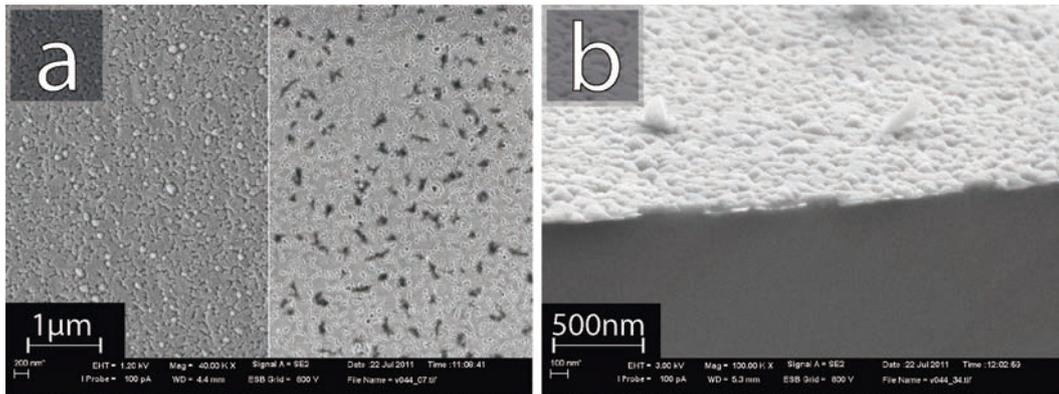


Figura 5.16 Resultado del ensayo VLS1 tabla 5.4 en sustratos sin tratamiento HF

Se confirmaría la importancia del tratamiento HF en el crecimiento de silicio sobre silicio, ya que en este caso tampoco se observa la formación evidente de aleación eutéctica.

En consecuencia realizamos una segunda prueba manteniendo el tratamiento térmico, lo que nos permitirá comprobar la formación de las islas, pero aumentando la potencia de pulverización para promover un mayor crecimiento. En este caso además de la tricapa utilizamos también un apilamiento en bicapa Al/Si.

- **Bicapa**

Como se observa en la figura 5.17 en el caso de depositar la capa catalizadora en forma de bicapa donde el aluminio esta en contacto directo con el silicio, se produce un crecimiento uniforme más compacto pero se siguen observando montículos que pueden alcanzar las 5 - 7 micras de diámetro. En la figura 5.17.f también se observan otro tipo de montículos de forma más redonda y que parecen estar completamente desadheridos de la superficie. El análisis EDS de estos monticulos sugiere que se trata básicamente de aglomeraciones de aluminio.

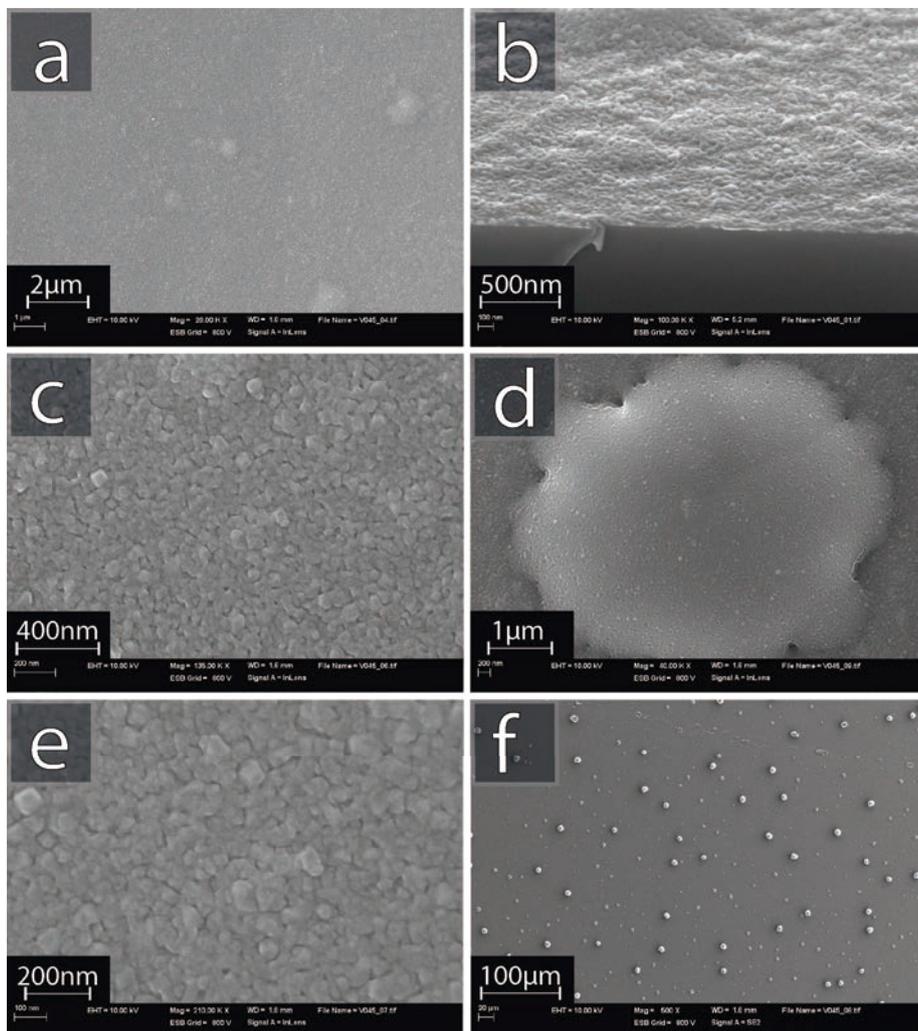


Figura 5.17 Imágenes SEM de los resultados en sustratos bicapa del ensayo VLS2 de la tabla 5.4

- **Tricapa**

En el caso de utilizar una tricapa Si/Al/Si como catalizador observamos en la figura 5.18 un crecimiento de capa similar al anterior, con espectro EDS se aprecian también los aglomerados de silicio (figura 5.18.f), pero, en este caso, parece que disminuye considerablemente la densidad de montículos en la superficie casi hasta desaparecer.

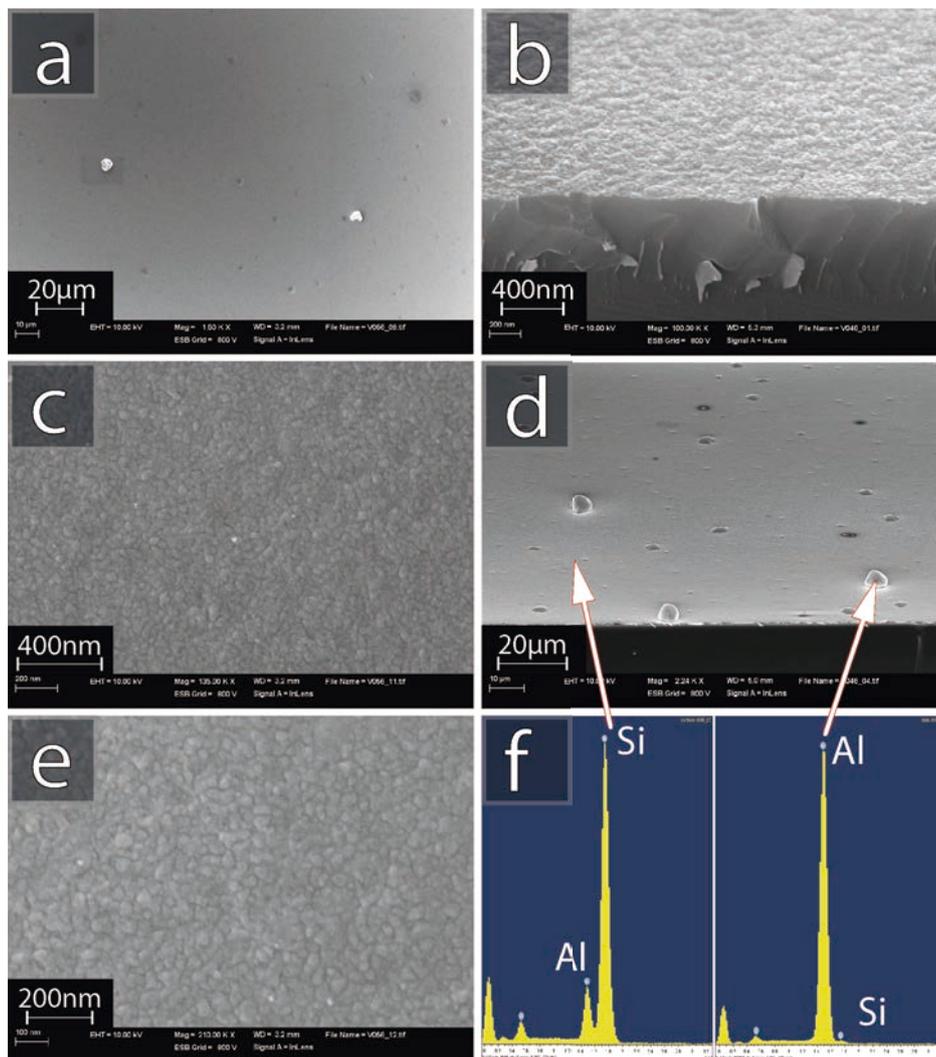


Figura 5.18 Imágenes SEM de los resultados en sustratos tricapa del ensayo VLS2 de la tabla 5.4

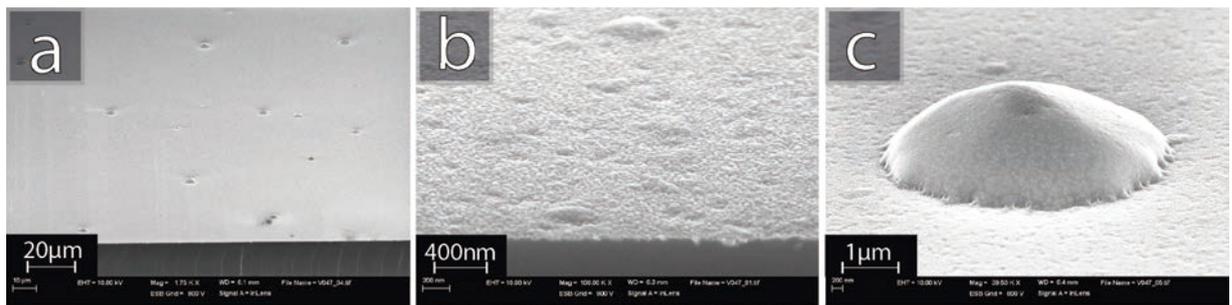


Figura 5. 19 Imágenes en detalle de los montículos formados de material eutéctico.

Aunque parece que la utilización de apilamientos de material eutéctico promueve la formación de gotas que aparecen como montículos, su gran diámetro y baja densidad (figura 5.19) podría indicar que quizás en este caso las condiciones del tratamiento térmico hayan sido extremas.

Para comprobarlo realizamos un tercer ensayo con un tratamiento a más baja temperatura y por lo tanto reduciendo también la temperatura de depósito con la intención de evitar una coalescencia posterior de las gotas.

Por otro lado, como parece que la presencia de bicapa o tricapa varía la morfología obtenida, se plantea este último experimento como una prueba de crecimiento combinatorio. Para ello se escogerá también una potencia de evaporación intermedia entre las dos pruebas anteriores.

Cabe destacar que en este caso, se realizará el depósito a 510°C, temperatura inferior a la temperatura del eutéctico Al-Si (577°C) y que por lo tanto, estaríamos trabajando con un mecanismo VSS, ya que no se llegaría a formar el líquido. Sin embargo, con tal de promover el mecanismo VLS, calentamos la muestra con el catalizador a 600°C para promover la formación del eutéctico y disminuimos lentamente la temperatura (1,3°C/min) hasta 510°C para intentar mantener el líquido sub-enfriado durante el crecimiento, siguiendo el mecanismo propuesto por Wacaser et al [27].

Como se ha comentado, vamos a trabajar con un sistema catalizador combinatorio, para ello vamos a utilizar una máscara de sombra para poder tener zonas de bicapa Al/Si y zonas de tricapa Si/Al/Si, pero además dentro de cada zona se depositarán las monocapas ya sean de aluminio o silicio con un espesor progresivo, siguiendo el esquema de la figura 5.20. Conseguimos así en un solo sustrato alargado de silicio (111) una infinidad de composiciones Al/Si, lo que nos permitirá comprobar si existe una combinación de espesores óptima para la formación del eutéctico, diferente a la calculada.



Figura 5. 20 Esquema del proceso de la formación de capas gradiente y como se emplea la máscara en la primera evaporación para conseguir sustratos bicapa y tricapa.

Como se observa en las micrográficas de superficie de la figura 5.21, en este caso tampoco se ha obtenido el crecimiento de nanohilos. Se obtiene una capa continua relativamente plana y uniforme donde no se observan precipitados o partículas de gran tamaño en la superficie. Se observa sin embargo, un aumento gradual del tamaño de grano desde la zona bicapa hasta la zona tricapa; pasando de granos de entre los 10 a 30 nm a granos de 30 y 80 nm.

Así mismo, tampoco hemos observado una formación clara de gotas o islas dispersas de eutéctico por lo que tampoco podemos determinar la relación óptima de espesores entre aluminio y silicio con este experimento.

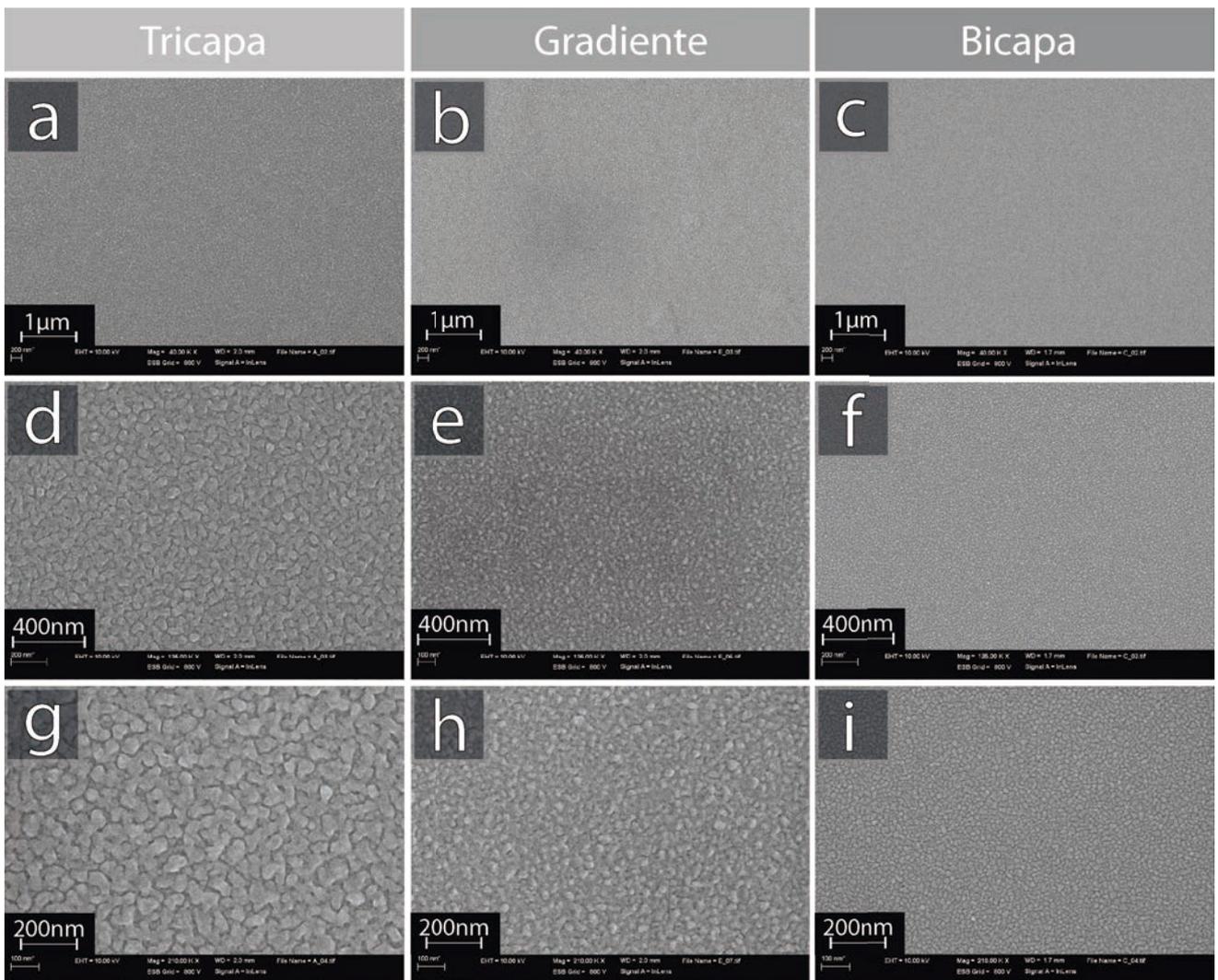


Figura 5.21 Conjunto de imágenes SEM donde se puede comparar la influencia del gradiente y la utilización de sustratos bicapa y tricapa. Muestra los resultados del ensayo VSS1 de la tabla 5.4

Destacar que en este experimento también se colocaron en zonas puntuales trozos de Si (001) sobre los cuales se ha observado un crecimiento similar pero con un tamaño de grano más pequeño confirmando la tendencia observada hasta ahora.

6. COSTE ECONÓMICO DE ELABORACIÓN

El análisis de los aspectos económicos de este proyecto se puede dividir en tres partes.

En la primera se considerarán los gastos ocasionados por la compra y utilización de los materiales, en la segunda parte se contabilizan los costes de uso de los equipos utilizados, ya sean propios o externos al grupo GNaM, y por último se calculan los gastos en recursos humanos. En la tabla 6.1 se puede observar de manera desglosada todos los gastos realizados en este proyecto.

Tipo de Coste	Motivo	Cantidad	Precio Unitario	Total (€)
Material	Oblea Si (001)	1 u	30 €/u	30
	Oblea Si (111)	0,5 u	120 €/u	60
	Target Sputtering Si	0,5 u	65 €/u	32,5
	Target Sputtering Al	0,25 u	60 €/u	15
	Etanol	300 ml	66 €/l	19,8
	Ácido Sulfurico	300 ml	17,41 €/l	5,22
	Ácido Fluorhídrico	300 ml	36,75 €/l	11,03
	Agua Destilada	2 l	1,79 €/l	3,58
	Cajas almacenaje.	50 u	0,15 €/u	7,5
Total				184,63 €
Equipos	SEM	22 h	60 €/h	1320
	AJA (t. térmicos y deposiciones de Si/Al)	63 u	30 €/u	1890
	Perfilometría	3 h	35 €/h	105
	Deposición de oro por e-beam (leybold)	1 u	30 €/u	30
	Deposición de oro por metalización.	1 u	30 €/u	30
Total				3375 €
Recursos Humanos	Estudio bibliográfico	40 h	30 €/h	1200
	Trabajo experimental	150 h	30 €/h	4500
	Redacción de informe	80 h	30 €/h	2400
Total				8100 €
TOTAL				11659,63 €

Tabla 6.1 Coste desglosado del proyecto

En SEM, se han realizado 11 sesiones de 2 horas cada una con el microscopio Zeiss Merlin. El equipo AJA ha sido utilizado para realizar un total de 63 muestras por tratamientos térmicos y diferentes deposiciones de silicio o aluminio. La perfilometría se ha utilizado 2 veces, con un total de 3 horas para la caracterización de las muestras antes de las deposiciones y las 2 deposiciones de oro, se han realizado en departamentos externos al grupo GNaM.

6. COSTE ECONÓMICO DE ELABORACIÓN

Como se puede observar en el gráfico 6.1, se muestran los porcentajes de la distribución de los costos del proyecto, donde un 69% se debe a recursos humanos, un 29% se ha destinado a equipos y un 2% son los costos de material.

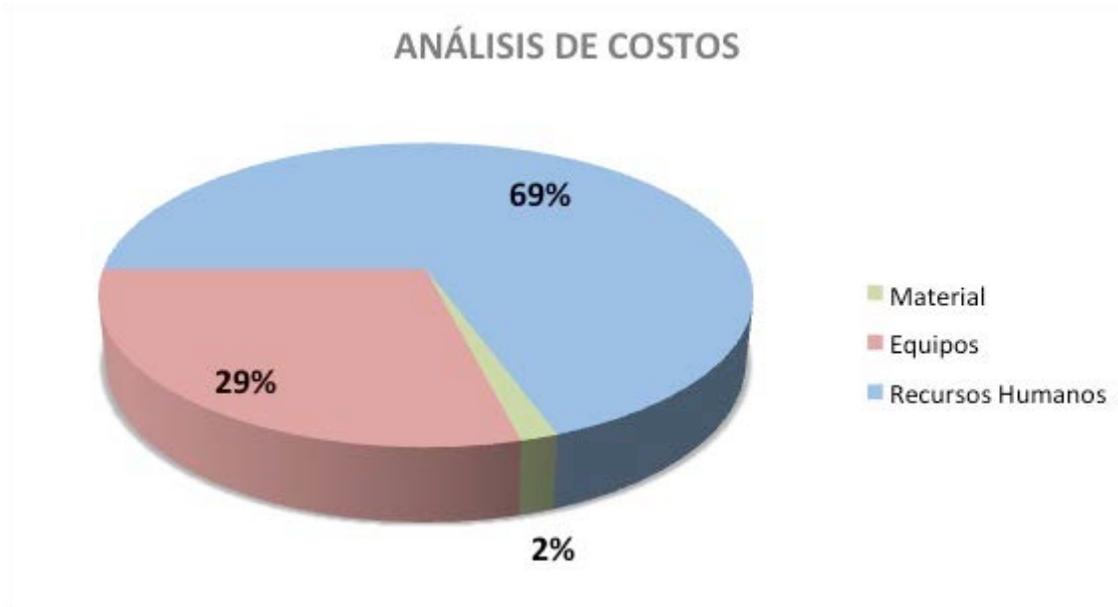


Gráfico 6.1 Gráfico 3D del análisis de costos

7. CONCLUSIONES

El principal objetivo de este trabajo consistía en estudiar la viabilidad de la síntesis de nanohilos de silicio mediante evaporación térmica y pulverización catódica, utilizando un equipo dual de la empresa AJA int.

Para ello se ha realizado un estudio completo de la influencia de los parámetros experimentales tanto sobre las morfologías obtenidas después del tratamiento térmico como sobre las estructuras obtenidas después de la evaporación de silicio.

Utilizando oro como catalizador, y sometiénolo a tratamientos térmicos entre 400 y 450°C durante 10 a 20 minutos, se ha observado la formación de nanoestructuras con una distribución en tamaño bimodal: estructuras de composición eutéctica o cercana (Au-Si) de tamaños variables entre 20 y 100 nm según aumenta la temperatura y la duración del tratamiento, acompañadas de partículas redondas, posiblemente de oro, mucho más pequeñas: entre 10 y 20 nm.

Asimismo, se ha observado la influencia del sustrato sobre dichas nanoestructuras, ya que de forma general los tamaños obtenidos son ligeramente mayores sobre Si (111) que sobre Si (001). Destacar también que sobre Si (111) se observan partículas de gran tamaño que no se observan sobre Si (001).

Utilizando aluminio como catalizador se ha seguido una estrategia diferente y se han usado apilamientos de aluminio y silicio pulverizado con la intención de promover la formación de la aleación eutéctica. En este caso, las capas han sido tratadas a mayor temperatura: entre 600 y 800°C. Desgraciadamente no se observa una rotura completa de la capa, lo que confirmaría la formación de una fase líquida; en el mejor de los casos (700°C, tricapa) se observa una superficie muy porosa formada por granos de entre 30 y 50 nm. Contrariamente a los tratamientos realizados sobre el oro, usando aluminio no se ha observado una gran diferencia entre los sustratos Si (001) y Si (111).

Se han realizado pruebas de evaporación térmica de silicio sobre las capas de oro, sin éxito en la obtención de nanohilos. Variando la temperatura de tratamiento previo, así como la temperatura y duración del depósito se han formado capas rugosas formadas por nanoestructuras de tamaño diferente que siguen, básicamente, la distribución bimodal ya observada en los tratamientos térmicos.

Las evaporaciones de silicio mediante pulverización catódica se han realizado tanto sobre oro como sobre aluminio utilizando un amplio abanico de rangos en los parámetros experimentales. En ningún caso se han obtenido nanohilos.

Sobre oro, se han obtenido revestimientos con morfologías más uniformes que las obtenidas por evaporación. Se ha llegado a observar sobre los sustratos Si (111) un crecimiento preferencial en las zonas ricas en oro, dando lugar a crecimiento de granos de gran tamaño (<200 nm) pero de poca adherencia, ya sea sobre la matriz continua como sobre el sustrato.

Sobre aluminio, se ha obtenido la formación de capas continuas más o menos densas en función de los parámetros utilizados, con tamaño de grano máximo de aproximadamente 50 nm. No se ha observado ningún efecto catalizador ni tampoco ningún efecto considerable del sustrato.

La conclusión de este estudio sería por lo tanto que no se pueden hacer crecer nanohilos de silicio utilizando el equipo y las dos técnicas propuestas.

Aunque somos conscientes de que no se han analizado y controlado todos los parámetros experimentales implicados en un crecimiento VLS, y que por lo tanto podría parecer una conclusión precipitada, sí que se ha realizado un estudio exhaustivo de todos los parámetros que se podrían controlar en el equipo experimental propuesto.

El proyecto ha sido desde un principio muy ambicioso ya que sabíamos de las dificultades y pobres resultados de otros equipos. Aunque los resultados finales no han sido del todo satisfactorios, se considera que todo el progreso y análisis de resultados ha estado bien ejecutado y contrastado correctamente con estudios y resultados de otros equipos. A lo largo de todo el proyecto se han realizado un gran número de ensayos con técnicas y parámetros diferentes para así garantizar el haber probado, si no todas, la mayoría de posibilidades.

A nivel personal, este trabajo me ha permitido profundizar mi conocimiento en el campo de las técnicas de crecimiento en fase vapor así como en las técnicas de caracterización morfológica.

Creo que el no haber tenido resultados satisfactorios desde un principio me ha obligado a esforzarme más en el estudio y conocimiento de las técnicas y mecanismos estudiados, principalmente a través de todos los estudios descritos en la literatura. Lógicamente hubiera sido más gratificante terminar con algún resultado positivo y encontrar las condiciones de crecimiento de los nanohilos. Considero también que este trabajo me ha aportado muchos conocimientos a nivel de organización, discusión, redacción, vida en el laboratorio, entre otros que me serán útiles para poder continuar en el mundo de la investigación.

8.1 REFERENCIAS INTRODUCCIÓN

- [1]: C. F. Gutierrez-Gonzalez, Ramón Torrecillas, J.S. Moya. *Anales de mecánica de la fractura* 25, Vol.1 (2008)
- [2]: http://www.uci.edu/features/2011/12/feature_lightest_111212.php
- [3]: Alberto Pomar, Valentina Roxana Vlad, Anna Llordés, Anna Palau, Joffre Gutiérrez, Susagna Ricart, Teresa Puig, Xavier Obradors, Alexander Usoskin *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 19, No.3 Part 3, 3258 – 3261 (2009)
- [4]: Jing-Feng Li, Wei-Shu Liu, Li-Dong Zhao, Min Zho. *NPG Asia Mater* 2(4) 152-158 2010
- [5]: François Flory, Ludovic Escoubas, Gerard Bergine *J. Nanophoton.* 5, 052502 (Aug 10, 2011)
- [6]: <http://news.stanford.edu/news/2008/january9/nanowire-010908.html>
- [7]: Candace K. Chan, Hailin Peng, Gao Liu, Kevin McIlwrath, Xiao Feng Zhang *Nature Nanotechnology* 3, 31-35 (2008)
<http://www.nature.com/nnano/journal/v3/n1/full/nnano.2007.411.html>
- [8]: <http://www.sciencedaily.com/releases/2010/03/100304121550.htm>
- [9]: <http://spie.org/x26848.xml?ArticleID=x26848#B1>
- [10]: http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v97/i11/p114302_s1?is
- [11]: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl071018b>
- [12]: André Heinzigt, Stefan Slesazeck†, Franz Kreupl‡, Thomas Mikolajick†§, and Walter M. Weber*†, *Nano Lett.*, 2012, 12(1), pp 119-124
- [13]: Sun, Y.; Yu, H.Y.; Singh, N.; Leong, K.C.; Lo, G.Q.; Kwong, D.L.; *Electron device Lett.*, 23, 6, 725-727 Jun2011
- [14]: <http://www.nanowerk.com/news/newsid=13354.php>
- [15]: http://www.personal.psu.edu/jmr31/index_files/Page984.htm
- [16]: Jay Huiyi Chua, Ru-Ern Chee, Ajay Agarwal, She Mein Wong and Guo-Jun Zhang*, *Anal. Chem.*, 2009, 81 (15), pp 6266–6271
- [17]: Akram I. Boukai, Yuri Bunimovich, Jamil Tahir-Kheli, Jen-Kan Yu, William A. Goddard III & James R. Heath., *Nature* 451, 168-171 (10 January 2008)
- [18]: <http://www.lbl.gov/Science-Articles/Archive/MSD-silicon-nanowires.html>
- [19]: Allon I. Hochbaum, Renkun Chen, Raul Diaz Delgado, Wenjie Liang, Erik C. Garnett, Mark Najarian, Arun Majumdar & Peidong Yang. *Nature* 451, 163-167 (10 January 2008)
- [20]: <http://www.stsm.ir/resources/10302-16101387085210silicon%20nanowire%20thermoelectrics.pdf>

8.2 REFERENCIAS ESTADO DEL ARTE.

- [21]: R. G. Treuting, S. M. Arnold, *acta Met.* 1957, 5, 598
- [22]: R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* 1964, 4, 89
- [23]: A. M. Morales, C. M. Shchetinin, *inorg. Mater.* 2003, 39, 899
- [24]: D. N. Jarrett and L. Ward, *J. Phys. D9.* 1515 (1976)
- [25]: E. Jiran and C. V. Thompson, *J. Electron. Mater.* 19, 1153 (1990)
- [26]: T.Wang, V.Schmidt, S.Senz, U.Gösele, *Nat. Nanotechnonology.* 2006, 1, 186.
- [27]: Brent A. Wacaser, Mark C. Reuter, M. Khayyat *Nano Letters* Vol.9, No.9 2009
- [28]: V. Schmidt, J. V. Wittemann. *Chemical Reviews*, 2010, vol 110, No.1
- [29]: Shadi A. Dayeh, Edward T. Yu, and Deli Wang. *Nano Letters*, Vol.7, No.8 2007
- [30]: Garnett, E. C.; Liang, W.; Yang, P. *Adv. Mater.* 2007 19, 2946
- [31]: Lobardi, I.; Hochbaum, A. I.; Yang, P.; Carraro, C.; Maboudian, R. *Chem. Mater.* 2006, 18, 998
- [32]: Giovargizov, E. I. *J. Cryst. Growth* 1975, 31, 20
- [33]: Nebol'sin, V. A.; Shchetinin, A.A.; Dolgachev, A. A.; Korneeva, V. V. *Inorg. Mater.* 2005, 41, 1256
- [34]: Schmidt, V.; Senz, S.; Gösele, U. *Z. Metallkd.* 2005, 96, 427.
- [35]: Lew, K.-K.; Redwing, J.M. *J. Cryst. Growth* 2003, 254, 14.
- [36]: Chung, S. W.; Yu, J. Y.; Heath, J. R. *Appl. Phys. Lett.* 2000, 76, 2068
- [37]: Kayes, B. M.; Filler, M. A.; Putnan, M. C. *Appl. Phys Lett.* 2007, 91, 103110.
- [38]: Weyher, J. *Mater. Sci. Eng.* 1975, 20, 171.
- [39]: Ostwald, W. Leipzig, Germany, 1896; Vol. 2
- [40]: Wynblatt, P. *Acta Met.* 1976, 24, 1175.
- [41]: Wu, Y.; Cui Y.; Huynh, L.; Barrelet, C.J.; Bell, D.C.; Lieber, C.M. *Nano Lett.* 2004, 4, 433.
- [42]: Schumidt, V.; Senz, S.; Gösele, U. *Nano Lett.* 2005, 5, 931
- [43]: D.P. Yu, Z.G. Bai, J.J Wang, Y.H. Zou, W. Qians, J.S. Fu, H.Z. Zhang, Y. Ding, G.C. Xiong, S.Q. Geng, *Phys.Rev B* 59 (1999) 2498.
- [44]: Y.J. Xing, Z.H. Xi, D.P. Yu, Q.L. Hang, H.F. Yan, S.Q. Feng, Z.Q. Xue, *Chin. Phys. Lett.* 19 (2002) 240.
- [45]: Van Tuan Pham, Van Ngoc Le, Anh Tuan Chu, Toan Thang Pham. *Adv. Nat.*
- [46]: A. Colli, A. Fasoli, P. Beecher, P. Servati *J.Appl. Phys.* 102, 034302 (2007)
Sci. NanoSci. NanoTech 2(2011) 015016 (5pp)
- [47]: Pan, Z. W.; Dai, Z. R. *J. Phys. Chem B.*2001, 105, 2507.
- [48]: Kolb, F. M.; Hofmeister, H.; Scholz, R.; Zacharias, M.; Gösele, U.; Ma, D. D. *J. Electrochem. Soc.* 2004, 151, G472.

- [49]: Gole, J. L.; Stout, J. D.; Raunch, W. L.; Wang, Z. L. Appl. Phys. Lett. 2000, 762346
- [50]: Schubert, L.; Werner, P.; Zakharov, N. D.; Gerth, G.; Kolb, F. M. Appl. Phys. Lett 2004, 84 4968
- [51]: Werner, P.; Zakharov, N. D.; Gerth, G.; Schubert, L.; Int. J. Mater. Res 2006, 97, 1008
- [52]: Zakharov, N.; Werner, P.; Sokolov, L.; Gösele, U. Physica E 2007, 37, 148
- [53]: Sivakov, S.; Andrä, G.; Gösele, U.; Christiansen, S. Phys. Status Solidi A 2006, 203, 3692.
- [54]: Sivakov, V.; Heyroth, F.; Falk, F.; Amdrä, G.; Christiansen, S. J. Cryst. Growth 2007, 300, 288.
- [55]: Fuhrman, B.; Leipner, H. S.; Höche, H.-R.; Schubert, L.; Werner, P.; Gösele, U. Nano Lett. 2005, 5, 2524.
- [56]: Das Kanungo, P.; Zakharov, N.; Bauer, J.; Breitenstein, O.; Werner, P.; Goesele, U. Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 261107.
- [57]: Zaharov, N. D.; Wener, P.; gerth, G.; Schubert, L.; Sokolov, L.; Gösele, U. J. Cryst. Growth 2006, 290, 6.
- [58]: X. W. Zhao, F. Y. Yang. J. Vac. Sci. Technol. B 26(2), Mar/Apr 2008
- [59]: S.A. Evlashin, V.A. Krivchenko, P.V. Pastchenko, A.T. Rakhimov, N.V. Suetin, M.A.Tomofeyev. Proc. Of SPIE Vol 7521 752111-1
- [60]: Morales, A. M.; Lieber, C. Science 1998, 279, 208.
- [61]: Wang, N.; Tang, Y. H.; Zhang, Y. F.; Yu, D. P.; Lee, C. S.; Bello, I.; Lee, S. T. Chem. Phys. Lett 1998, 283, 368
- [62]: Yang, Y.-H.; Wu, S.-J.; Chiu, H. S.; Lin, P.Í.; Chen, , Y.-T. 2004, 108, 846
- [63]: <http://www.bbigold.com>
- [64]: R. S. Wagner, W. C. Ellis, Trans. Met. Soc. AIME 1965, 233, 1053
- [65]: V.A. Nebol'sin, A. A. Shchetinin, A. A. Dolgachev, V.V. Korneeva, Inorg. Mater. 2005, 41, 1256.
- [66]: Y. Wang, V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele. Nature Nanotechnology. 2006, 1, 186.
- [67]: J. Base, N. N. Kulkarni, J. P. Zhou, J. G. Ekerdt, C. K Shih, Journal of Crystal Growth 2008, 310, 4407
- [68]: R.S. Wagner, W. C. Ellis, K. A. Jackson, S. M. Arnold, Journal Applied Physics 1964, 35, 2993
- [69]: T. I. Kamins, R. S. Williams, T. Chen, Y.-L Chang, Y. A. Chang, Appl, Phys. Lett. 2000, 76, 562
- [70]: S. Sharma, T. I. Kamins, R. S. Williams, J. Cryst. Growth 2004, 267, 613
- [71]: S. W. Chung, J. Y. Yu, J. R. Heath Appl. Phys. Lett 2000, 76, 2068

