



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

Síntesis y caracterización de nanoalambres de silicio para su posible
uso en celdas solares

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES

P R E S E N T A

M. en C. Jenifer Salazar Hernández

TUTOR PRINCIPAL:

Dra. Angélica Estrella Ramos Peña
Instituto de Investigaciones en Materiales

CO - TUTOR:

Dr. Guillermo Santana Rodríguez
Instituto de Investigaciones en Materiales

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

Dr. José Gonzalo González Reyes
Instituto de Investigaciones en Materiales

Dr. Mayo Villagrán Muniz
Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología

Ciudad Universitaria, CDMX.
Marzo 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

“...Así que acuérdense de mirar hacia las estrellas
y no hacia sus pies,
intenten encontrarle un sentido a lo que ven
y pregúntense por aquello que hace que exista el
universo.

¡SEAN CURIOSOS!

Y por muy difícil que pueda parecerles la vida,
siempre hay algo que pueden hacer
y en lo que puedan tener éxito.

Lo importante es que no se rindan...”

Stephen Hawking

DEDICATORIA

Quiero dedicar este trabajo principalmente a mis padres: Martín Salazar Salamanca y Olga Lidia Hernández Nieto por todo el cariño, esfuerzos, sacrificios, trabajo y enseñanzas que me han dado en todos estos años y sobre todo por demostrarme que las oportunidades se tienen que aprovechar cuando se le presentan a uno.

A mis hermanos: Martín Osvaldo y Luis Daniel, que pese a los problemas que luego podamos tener como cualquier familia, siempre estamos presentes en la vida de cada uno y apoyando como uno pueda.

A mis sobrinos: Martín Alejandro y Anette Michel, que dudo que algún día lean esto pero que si lo llegan a hacer, saben que siempre los apoyaré y ayudaré en lo que más pueda.

A los seres que tuvieron que marcharse antes de tiempo, principalmente a esa persona que me motivaba a continuar con este proyecto y siempre pensar que debía salir porque saldría... doctora Betsabeé Marel Monroy Peláez. Sé que en donde se encuentre, estará orgullosa de ver este trabajo, siempre fue un honor ser su estudiante y le dedico este trabajo con mucho cariño, respeto y admiración.

A ti (que aunque sé que no te gustan este tipo de cosas, no podía dejar de mencionarte) pero siempre le agradezco a la vida por ponerte en mi camino, fuiste una pieza clave para que este material pudiera surgir, no tengo las palabras para agradecerte todo el apoyo que me has dado en estos años... Sé que nos falta un largo camino por recorrer pero estoy muy feliz de poderlo seguir a tu lado... Alan Aragón Landeros.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a la Universidad Nacional de México que me ha brindado la oportunidad de realizar mis estudios de licenciatura y posgrado. De la misma manera, agradezco al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar el presente trabajo.

Agradezco al Instituto de Investigaciones en Materiales por haberme brindado la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado dentro de sus instalaciones. Así mismo, agradezco a los técnicos que garantizaron el buen funcionamiento de los laboratorios y principalmente a las secretarías del posgrado, Esther y Diana, que sin su apoyo y presiones no hubiera logrado llegar hasta este punto.

Agradezco infinitamente a mi asesora Dra. Angélica Estrella Ramos Peña por aceptarme como su estudiante y por todo el apoyo que me ha brindado a lo largo de estos años.

Agradezco con todo mi corazón al doctor Guillermo Santana Rodríguez por siempre ser no solo mi asesor, sino un amigo. No tengo palabras para agradecerle todo el cariño y apoyo que me ha dado desde la licenciatura, es un gran honor el haberle conocido y me llevo grandes recuerdos y enseñanzas de usted.

Agradezco de igual manera a mis amigos, que aunque este periodo de pandemia nos alejó un poco siempre tratamos de estar presentes en nuestras vidas: Karen Rubí Martínez, Karina Portillo, Denisse Reyes, Pamela Jiménez, Yareth Dueñas, Javitt Linares, Amauri Serrano, Andrés Galdamez, Asael Ortiz, Juan Carlos Rodriguez.

CONTENIDO

TABLA DE FIGURAS.....	8
TABLA DE FIGURAS.....	13
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	14
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	17
2.1. ¿QUÉ ES UN NANOMATERIAL?.....	17
2.1.1. Aumento de la relación superficie/volumen.....	19
2.1.2. Confinamiento cuántico.....	19
2.2. ¿QUÉ ES UN NANOALAMBRE?	20
2.3. TIPOS DE NANOALAMBRES.....	22
2.3.1. Nanoalambres de silicio.....	22
2.3.2. Nanoalambres de óxido de silicio.....	22
2.3.3. Nanoalambres del tipo core-shell.....	23
2.4. APLICACIONES DE LOS NANOALAMBRES.....	25
2.4.1. Sensores	25
2.4.2. Celdas solares basadas en SiNW's	26
2.5. MÉTODOS DE FABRICACIÓN	29
2.5.1. Enfoque top-down (“arriba hacia abajo”).....	30
2.5.2. Enfoque Bottom-up (“abajo hacia arriba”).....	32
2.6. MODELADO MOLECULAR	36
2.6.1. Mecánica cuántica	36
2.6.2. Teoría de los Funcionales de la Densidad.....	38
CAPÍTULO 3: ANTECEDENTES.....	41
3.1. MECANISMO DE CRECIMIENTO EN FASE VAPOR.....	41
3.1.1. Mecanismo VLS.....	41
3.1.1.1. Elección del catalizador metálico.....	43
3.1.1.2. Oro como catalizador	43
3.1.1.3. Diagrama de fases Si-Au	45
3.1.1.4. Alternativas de catalizador.....	46
3.1.1.5. Estaño como alternativa de estudio.....	48
3.1.2. Mecanismo VSS.....	49
3.1.3. Mecanismo SLS.....	51
3.2. SÍNTESIS DE NANOALAMBRES MEDIANTE VLS/CVD	54
3.3. SÍNTESIS DE NANOALAMBRES MEDIANTE PECVD	56

3.3.1. Síntesis empleando estaño en sistema PECVD.....	56
3.3.1.1. Estaño partiendo de óxido de estaño.....	57
3.3.1.2. Estaño depositado por evaporación térmica.....	61
3.3.1.2. Estaño depositado por sputtering	66
3.3.2. Gases precursores empleados para el crecimiento de SiNW's.....	69
3.4. TEORÍAS DE ESTUDIOS DE MODELADO MOLECULAR	73
CAPÍTULO 4: PRESENTACIÓN DEL TRABAJO	77
4.1. JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO.....	77
4.2. HIPÓTESIS.....	78
4.3. OBJETIVOS.....	78
4.3.1. Objetivo general.....	78
4.3.2. Objetivos particulares.....	79
CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA	80
5.1. PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS.....	80
5.2.1. Estaño mediante evaporación térmica	81
5.2.2. Estaño mediante sputtering DC.....	82
5.3. FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS	84
5.4. CRECIMIENTO DE NANOALAMBRES.....	85
5.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOALAMBRES	86
5.5.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	86
5.5.1.1. Difracción de rayos X (XRD).....	86
5.5.1.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	88
5.5.1.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	90
5.5.1.4. Microscopia electrónica de transmisión con escaneo (STEM).....	93
5.5.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.....	95
5.5.2.1. Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)	95
5.5.2.1.1. EDX en microscopia de transmisión.....	97
5.5.2.2. FTIR	98
5.5.2.2.1. FTIR-ATR	99
5.5.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.....	100
5.5.3.1. Espectroscopía UV-Visible	100
5.5.3.2. Fotoluminiscencia.....	102
CAPÍTULO 6: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	104
SECCIÓN 1. DEPÓSITO DE ESTAÑO	105

SECCIÓN 2. FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS	110
SECCIÓN 3. FORMACIÓN DE NANOALAMBRES.....	112
CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	112
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.....	116
CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.....	121
EXPERIMENTOS ADICIONALES.....	123
POSIBLE MECANISMO DE CRECIMIENTO	127
CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES	134
APÉNDICE A	146

TABLA DE FIGURAS

Figura 1. Aplicaciones de la nanotecnología.....	14
Figura 2. Tipos de materiales nanoestructurados de acuerdo con su complejidad estructural [4].....	18
Figura 3. Bandas de energía para materiales conductores, semiconductores y aislantes.	20
Figura 4. Ejemplos de diferentes nanoalambres que hoy en día son sintetizados para ser empleados en diferentes industrias [13].....	21
Figura 5. Láser híbrido de un cristal fotónico con un nanoalambre de silicio puede producir una emisión de onda continua a 1342 nm. Tomado del sitio: https://physicsworld.com/a/on-chip-nanowire-laser-delivers-on-data/	22
Figura 6. Imagen SEM de nanoalambres de óxido de silicio sintetizados sobre (a) una oblea de c-Si y (b) un sustrato de vidrio [19].....	23
Figura 7. Micrografía TEM de alta resolución de un nanoalambre de silicio. El nanoalambre consta de un núcleo altamente cristalino rodeado por una capa amorfa. La dirección de crecimiento del nanoalambre es [110]. Tomado de [22].....	24
Figura 8. Biosensores en medicina. Tomado del sitio: https://revistapesquisa.fapesp.br/es/biosensores-en-medicina/	25
Figura 9. Ejemplo de aplicación de nanoalambres de silicio para dispositivos de biosensado.[28].	26
Figura 10. Estructura de una celda solar. Tomado del sitio: http://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/solar-cell-structure	27
Figura 11. a) Fotografía de una celda solar comercial de c-Si (izquierda), una oblea de Si pulida plana (centro) y una matriz de SiNW's preparados mediante el método de grabado en solución (derecha). Imágenes SEM en sección transversal de las estructuras de la superficie de b) celda c-Si y c) matriz SiNW's. El recuadro muestra la imagen ampliada de un nanoalambre indicada por el cuadro de punto verde. Se indican las vías de transferencia de carga en la unión plana y la unión radial [31].	28
Figura 12. Absorción de la luz y direcciones de colección de los portadores de carga en uniones PIN a) película delgada y b) SiNWs [8].	29
Figura 13. Micrografía TEM de alta resolución de un nanoalambre de silicio [49].....	31
Figura 14. MACE en la superficie de una oblea de Si. (b) Imágenes SEM y TEM que muestran la evolución de la morfología del nanoalambre de monocristalino, cristalino/nanoporoso, a nanoporoso [49].	31
Figura 15. Diagrama esquemático para el crecimiento de nanoalambres empleando el mecanismo SLS [54].....	33
Figura 16. Representación esquemática de dos modos de crecimiento IPSLS, a) el modo GG y b) el modo SG. c) y e) presentan las imágenes de SEM de los procesos GG-SiNW y SG-SiNW, respectivamente. (d) Un caso transitorio, desde el modo SG inicial hasta el modo GG final durante el crecimiento [59].....	35
Figura 17. Esquema del proceso de evaporación de SiO [60].	35
Figura 18. Crecimiento de estructuras unidimensionales por el mecanismo VLS [69].....	42
Figura 19. Diagrama de fases del sistema oro-silicio [8].	44
Figura 20. Diagrama de fases del sistema Au-Si con la indicación de la composición de la aleación líquida del catalizador durante el crecimiento de nanoalambres 1D por el mecanismo VLS [69]. ...	45
Figura 21. Energías de ionización de varias impurezas en Si (dadas con respecto a la mitad del gap del silicio, suponiendo que es 1.12 eV) en función de la temperatura mínima necesaria para llevar a cabo el crecimiento VLS. En caso de que la impureza presente dos o más niveles, estos se muestran	

conectados por una línea. El color se refiere a la clasificación descrita en el texto, rojo-Tipo A, naranja-Tipo B, azul-Tipo C [72].	47
Figura 22. Diagrama de fases del sistema estaño-silicio [8].	48
Figura 23. Esquema para el crecimiento de nanotubos de carbono empleando los dos mecanismos a) VLS y, b) VSS [98]	50
Figura 24. Diagrama esquemático para el crecimiento de nanoalambres empleando el mecanismo SLS [54].	52
Figura 25. Comparación esquemática de crecimiento de nanoalambres vía a) SLS y, b) VLS. Los elementos extraños (contaminantes, incluido el oxígeno) se han denominado FOREL, y la interfaz líquido / sólido (L / S) está representada por una línea roja gruesa entre la gota y el nanoalambre. La interfaz L / S está en la punta de la gota en el proceso SLS, pero en la base de la gota en el proceso VLS. El nanoalambre crece en la punta de la gota en el proceso SLS, pero en la base de la gota en el proceso VLS [54].	54
Figura 26. Esquema del proceso CVD [100].	55
Figura 27. Diseño del experimento propuesto por el grupo de Yu et al [106].	57
Figura 28. Imágenes de SEM del crecimiento de nanoalambres en el rango de temperatura de 300-600°C. Del lado derecho se encuentran los nanoalambres depositados con 60 min de SiH ₄ , y del lado izquierdo depositados con una mezcla de SiH ₄ + H ₂ durante 15 minutos [106].	58
Figura 29. a) vista superior de los nanoalambres obtenidos con 300°C y un plasma de SiH ₄ puro por 15 minutos, b) vista lateral de los nanoalambres, c) HRTEM del núcleo cristalino de un nanoalambre y su cubierta de silicio amorfo y d) HRTEM de los nanoalambres crecidos con 600°C con un plasma de SiH ₄ y H ₂ por 15 minutos [106].	59
Figura 30. (a)-(c) Efecto del tiempo de depósito en la morfología de los nanoalambres crecidos a 600°C con un plasma de SiH ₄ -H ₂ , (d) espectro de absorción de las muestras de los incisos anteriores, así como la referencia Sn/SnO ₂ . El recuadro incrustado en esta figura muestra una imagen de la muestra con SiNW con un tiempo de crecimiento de 120 min, tenga en cuenta que el color negro, indica una fuerte absorción de la luz [106].	60
Figura 31. Ilustraciones 3D de los diferentes nanoalambres que se obtuvieron variando el tiempo de crecimiento [93].	61
Figura 32. Imágenes de SEM que presenta el ataque de plasma a diferentes tiempos a) 1 nm de Sn, b) después de 2 min de plasma de H ₂ a 200°C con 2 min de tratamiento térmico a 400°C [93].	62
Figura 33. Imágenes SEM de NW's a diferentes tiempos de crecimiento a) 2 min, b) 2 min con vista lateral, c) 5 min, d) 30 min, e-f) imágenes en alta resolución que muestran e) TWINNING, f) cambio de estructura cristalina de Si cúbico a Si hexagonal y g) cambio de dirección de crecimiento de <111> a <211> [93].	64
Figura 34. Imágenes de SEM del crecimiento de NW's a) 90 min, b) 90 min, vista lateral, c) 8 h y d) 8 h, vista lateral [93].	66
Figura 35. Imágenes de SEM obtenidas a diferentes tiempos de crecimiento. Las imágenes insertadas muestran la vista ampliada de un solo nanoalambre [107].	67
Figura 36. a y b) Imágenes de SEM de los nanoalambres con pequeñas gotas de estaño en la punta, c y d) imágenes de TEM que muestran que las gotas no son visibles para los nanoalambres con puntas relativamente afiladas, e y f) muestran la formación de gotas de Sn en las paredes laterales como resultado de la ruptura de la capa humectante después del depósito con plasma [107].	68
Figura 37. a) longitud de los SiNW's como función del tiempo de crecimiento para dos valores de espesores diferentes, b) diámetro de los nanoalambres medidos en la base, como función del tiempo de crecimiento. Propuesta de crecimiento dividido en tres fases [107].	69

Figura 38. Nanoalambres de silicio como función del inverso de la temperatura absoluta (gráfico de Arrhenius) para los dos precursores: SiH_4 y SiH_2Cl_2 . En el recuadro se aprecia la micrografía SEM de los nanoalambres sintetizados con SiH_4 y 600°C [120].	71
Figura 39. Tasa de crecimiento como función de la presión para una muestra sintetizada con SiH_4 y 600°C [120].	72
Figura 40. a) Imagen de SEM del crecimiento de nanoalambres obtenidos con diclorosilano y, b) imagen de SEM de los nanoalambres obtenidos con silano [120].	73
Figura 41. Posibles secciones transversales de nanoalambres crecidos a lo largo de las direcciones $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ y $\langle 112 \rangle$ [122].	74
Figura 42. DERECHA: a) Imágenes de sección transversal de las direcciones de crecimiento y, b) vista lateral de los planos $\langle 110 \rangle$ con di-hidruros simétricos y de canto. IZQUIERDA: a) Variación del gap como función del diámetro y, b) diagrama de bandas de las direcciones de crecimiento [124].	75
Figura 43. Figura esquemática que representa el proceso de evaporación térmica [126].	81
Figura 44. Equipo dual de evaporación-sputtering, que se empleará para realizar el depósito de la película de estaño.	82
Figura 45. Representación esquemática de la técnica de sputtering [126].	83
Figura 46. Esquema del reactor PECVD de trabajo [128].	85
Figura 47. Representación esquemática de los tipos de interacción dentro del material.	87
Figura 48. a) Esquema de configuración del sistema de caracterización de XRD y representación del fenómeno de difracción.	87
Figura 49. Partes del microscopio de barrido. Tomado del sitio: https://www.icmm.csic.es/es/divulgacion/posters/TEC-Microscopia%20Electronica%20de%20Barrido.pdf	88
Figura 50. Interacciones que se pueden generar entre el haz de electrones y la superficie de un material. Para el caso de SEM los electrones que nos proporcionan la información son los electrones secundarios. Tomado del sitio: http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Barrido.html	90
Figura 51. Configuración de los microscopios óptico y de transmisión [130].	90
Figura 52. Ejemplo de patrón de difracción de electrones correspondiente a una región monocristalina del óxido de cobre superconductor $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$. Tomado del sitio: http://www.scielo.org.pe/pdf/rsqp/v75n4/a04v75n4.pdf	92
Figura 53. Imágenes STEM de la bacteria <i>Escherichia coli</i> . (a, c) campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF), (b, d) BF-STEM.	94
Figura 54. Disposición óptica de configuraciones de (a) TEM y (b) STEM [132].	94
Figura 55. Ejemplo del solapamiento de picos debido a los valores cercanos que hay entre las energías de dispersión de los elementos presentes en una muestra. Tomado de [133].	96
Figura 56. Ejemplo de mapeo elemental de una muestra. Tomado del sitio: http://www9.open.ac.uk/emsuite/services/tem-eds	97
Figura 57. Ejemplos más comunes de vibraciones de enlace en una molécula. Tomado del sitio: http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/IR.htm	98
Figura 58. Múltiples reflexiones en un sistema ATR. Tomado de [137]	99
Figura 59. Transiciones electrónicas directa e indirecta de un material semiconductor.	101
Figura 60. Esquema de los procesos básicos que involucra un experimento típico de luminiscencia. [140]	102
Figura 61. Esquema de un sistema de fotoluminiscencia.	103
Figura 62. Depósito de películas de Sn_{evap} y Sn_{sputt}	105
Figura 63. Imagen en sección transversal que revela el espesor de la película de Sn.	106

Figura 64. Imagen de SEM a 100,000 aumentos de la muestra de estaño depositada por a) evaporación térmica y b) sputtering.	106
Figura 65. Muestra de pellets de estaño con una pureza del 99.999%, del lado izquierdo se puede observar el estaño blanco o β , debajo de ella se encuentra representada la estructura tetragonal centrada en el cuerpo y, del lado derecho se puede observar el estaño gris o α y su correspondiente estructura cristalina tipo diamante. Tomado del sitio: https://en.wikipedia.org/wiki/Tin	108
Figura 67. Formación de nanopartículas de estaño metálico a) evaporación térmica y b) sputtering.	111
Figura 68. a) Imagen obtenida por SEM que muestra la formación de SiNW's a y b) con sustratos de estaño depositados con evaporación, c y d) sustratos de estaño depositados con sputtering....	113
Figura 69. a) Imagen obtenida por SEM que muestra la formación de nanopartículas de Sn y b) distribución de tamaños de dichas nanopartículas.	114
Figura 70. Micrografías obtenidas por TEM de los nanoalambres obtenidos.....	115
Figura 71. Micrografías obtenidas por TEM de los nanoalambres obtenidos.....	116
Figura 72. Espectro FTIR-ATR de los nanoalambres obtenidos con las muestras de Sn _{evaporado}	117
Figura 73. Espectro FTIR-ATR de los nanoalambres obtenidos con las muestras de Sn _{sputtering}	118
Figura 74. Análisis por EDS de los nanoalambres basados en silicio de las muestras con Sn _{evaporado}	118
Figura 75 y Tabla 9. Análisis de EDS sobre la base y la superficie de un nanoalambre de Sn _{evaporado}	119
Figura 76, tabla 10 y 11. Análisis EDS de los nanoalambres obtenidos mediante estaño depositado por sputtering, así como sus respectivos valores de porcentaje en peso y atómico.	120
Figura 77. Espectros de reflectancia y absorbancia obtenidos mediante espectroscopia UV-vis de los nanoalambres obtenidos con Sn _{evaporado}	121
Figura 78. Espectros de reflectancia y absorbancia obtenidos mediante espectroscopia UV-vis de los nanoalambres obtenidos con las muestras de Sn _{sputtering}	121
Figura 79. Espectro de fotoluminiscencia de los nanoalambres obtenidos a) Sn _{evaporado} y b) Sn _{sputtering}	122
Figura 80. Imágenes obtenidas por SEM para nanopartículas de Sn _{sputt} atacadas con 1 min de plasma de H ₂ a) 10,000 y b) 25,000 aumentos.....	123
Figura 81. Distribución de tamaños para las nanopartículas de Sn _{sputtering}	123
Figura 82. Imágenes de SEM de la muestra preparada solo con CVD térmico.	124
Figura 83. Espectro de fotoluminiscencia de las estructuras obtenidas en la primera etapa.	124
Figura 84. Fotografía donde se aprecia la coloración que tomaron los sustratos sintetizadas con nanoalambres de compuestos de silicio.	125
Figura 85. Micrografías de HRTEM que muestran la diferencia existente en la estructura de los nanoalambres obtenidos.....	125
Figura 86. Micrografías donde se muestra como quedó el nanoalambre tras ser expuesto a la energía del haz de electrones con la intención de exponer el núcleo y poder caracterizarlo estructuralmente.	126
Figura 87. Micrografías y patrones de difracción de electrones de las zonas cristalinas de los nanoalambres.	127
Figura 88. a) Crecimiento estándar de nanoalambres de acuerdo con lo reportado con la metodología VLS, donde empleando un metal de alta tensión superficial se puede observar una gota de metal en la parte superior del alambre, b) los metales de baja tensión superficial como el	

Sn, In y Bi pueden promover el crecimiento de nanoalambres con la presencia de una capa humectante en la pared lateral junto con la gota metálica en la parte superior, c-f) representación esquemática del crecimiento de nanoalambres asistido por Sn en modo VLS asistido por plasma [107]. 129

Figura 89. Análisis de EDS..... 132

Figura 90. a y b) Micrografías de SEM de la película de estaño depositada por evaporación, c y d) formación de nanopartículas de estaño, e y f) corresponden a la formación de nanoalambres de silicio. 147

Figura 91 y Tabla 14. a y b) imágenes de TEM que muestran la formación de nanoalambres de silicio, de acuerdo con el equipo, dichos nanoalambres presentan tamaños de 10 nm de diámetro, aproximadamente, c y d) imágenes del EDS acoplado a TEM donde se muestra la composición de la zona 14 de la figura d en la tabla 7. 148

Figura 92. Micrografías de TEM de la muestra 4, a y b) se observa la distribución de nanopartículas de estaño, c) muestra la formación de nanoalambres saliendo de una partícula de estaño y la distribución de nanopartículas de estaño, d-g) imágenes que muestran la formación de nanoalambres de silicio con 10 nm de diámetro, aproximadamente, h e i) imágenes que muestran la formación de estructuras en forma de alambres con incrustaciones de nanopartículas. 149

Figura 93. Imágenes de la técnica de EDS acoplada al TEM que muestran que la composición de los nanoalambres obtenidos consiste en una mezcla de silicio y oxígeno. 150

Figura 94. Espectros de a) Absorbancia y b) transmitancia de los nanoalambres obtenidos. 150

Figura 95. Espectros de a) reflectancia y b) fotoluminiscencia de los nanoalambres obtenidos. 151

Figura 96. Micrografías por SEM de las muestras que se obtuvieron con la condición 1 de nitruración. 152

Figura 97. Micrografías por SEM de las muestras que se obtuvieron con la condición 2 de nitruración. 153

Figura 98. Micrografías por SEM de las muestras que se obtuvieron con la condición 3 de nitruración. 153

Figura 99. Micrografías por SEM de las muestras que se obtuvieron con la condición 4 de nitruración. 154

Figura 100. Micrografías por SEM de las muestras que se obtuvieron con los parámetros de la condición 3 y 4 pero en esta ocasión con 45 segundos de exposición. 154

TABLA DE FIGURAS

Tabla 1. Cálculo para las relaciones superficie/volumen de los nanomateriales.	19
Tabla 2. Aplicación de nanoalambres de silicio en tecnología de sensores, traducido de la referencia [26]......	26
Tabla 3. Condiciones empleadas para el ataque de plasma de las películas metálicas.	84
Tabla 4. Condiciones que se emplearán para el crecimiento de los nanoalambres.....	86
Tabla 5. Comparación de las características de un microscopio óptico y un microscopio electrónico de transmisión. Tomado de la referencia [130]......	91
Tabla 6. Condiciones de crecimiento de las películas de estaño.	105
Tabla 7. Condiciones de ataque de plasma.....	110
Tabla 8. Condiciones de empleo para el crecimiento de nanoalambres basados en silicio.	112
Figura 75 y Tabla 9. Análisis de EDS sobre la base y la superficie de un nanoalambre de Sn _{evaporado}	119
Figura 76, tabla 10 y 11. Análisis EDS de los nanoalambres obtenidos mediante estaño depositado por sputtering, así como sus respectivos valores de porcentaje en peso y atómico.	120
Tabla 12. Rutas de reacciones de descomposición y sus energías de reacción [143]......	128
Tabla 13. Condiciones empleadas para la muestra 0 de nanoalambres de silicio en la cámara 2.146	
Figura 91 y Tabla 14. a y b) imágenes de TEM que muestran la formación de nanoalambres de silicio, de acuerdo con el equipo, dichos nanoalambres presentan tamaños de 10 nm de diámetro, aproximadamente, c y d) imágenes del EDS acoplado a TEM donde se muestra la composición de la zona 14 de la figura d en la tabla 7.	148
Tabla 15. Condiciones de nitruración aplicadas al crecimiento de los nanoalambres.....	152

Gracias a la reducción de las dimensiones de los materiales, se puede obtener la mejora o el surgimiento de nuevas propiedades físicas, químicas, biológicas o la presencia de fenómenos relacionados con la variación de las propiedades ondulatorias dentro de la materia. Dentro de esta gama de materiales nanoestructurados, se encuentran los nanoalambres.

Un nanoalambre se define como un nanomaterial unidimensional que presenta dos dimensiones con tamaños menores de 100 nm. Dada la gran diversidad de nanoalambres que se reportan en la literatura podemos encontrar sistemas formados por materiales conductores como: níquel (Ni), platino (Pt) u oro (Au); materiales semiconductores, como: silicio (Si), fosforo de indio (InP) o nitruro de galio (GaN) o materiales aislantes, como: óxido de silicio (SiO₂) y óxido de titanio (TiO₂). Este tipo de materiales presenta un amplio campo de estudio debido a las propiedades que pueden ser explotadas al trabajar bajo estas dimensiones.

Los nanoalambres basados en silicio (SiNW's) presentan una mejora en propiedades como: conductividad electrónica, sensado químico, emisión de campo, fotoluminiscencia en el visible, biocompatibilidad, entre otras, que han favorecido su amplio estudio en industrias como la electrónica, óptica, fotónica, magnetismo, sensado (biosensores), medicina y dispositivos para energías renovables (como celdas solares o almacenamiento de hidrógeno) [1].

En la literatura se puede encontrar una amplia variedad de técnicas que reportan la síntesis de estas nanoestructuras, las cuales han sido clasificadas en dos categorías:

- *Bottom-up* (que significa de abajo hacia arriba o método ascendente)
- *Top-down* (que significa de arriba hacia abajo o método descendente)

Sin embargo, las técnicas *Bottom-up* han demostrado ser más viables debido a que no se requiere llevar a cabo la reducción o la destrucción del material tal y como lo hacen las técnicas *Top-down* (más adelante se discutirá con mayor detalle en qué consisten dichas técnicas).

Dentro de las técnicas *Bottom-up* se encuentra la de vapor-líquido-sólido (VLS) la cual consiste en el empleo de partículas metálicas que actúan como centros de nucleación para promover el crecimiento del nanoalambre. Por otro lado, se ha demostrado que en la técnica de PECVD¹

¹ Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

se puede emplear el método VLS para sintetizar nanoalambres de silicio, ya que la presencia del plasma favorece los procesos de descomposición de las especies gaseosas, así como la disminución en la temperatura del proceso.

Para llevar a cabo el crecimiento de los SiNW's, se emplea silano (SiH_4) como fuente precursora de silicio. Esto se debe a que es un gas que se descompone relativamente a bajas energías generando especies altamente reactivas que favorecen una alta tasa de depósito. Sin embargo, dada su toxicidad y alta reactividad con el aire, se buscaron alternativas que sustituyeran al silano.

Así, se encontró que los compuestos clorados como el diclorosilano (SiH_2Cl_2) presentan la ventaja de ser menos tóxicos y favorecer la cristalinidad en nanoestructuras de silicio. No obstante, la cantidad de trabajos que actualmente reportan la síntesis exitosa de nanoalambres empleando este gas son muy limitados, por lo que este hecho permitió la exploración de una nueva línea de investigación.

El presente trabajo tiene como objetivo demostrar que es posible sintetizar nanoalambres basados en compuestos de silicio, empleando como fuente precursora gaseosa diclorosilano. Así mismo, se discutirán los modelos teóricos que han tratado de demostrar los posibles mecanismos de crecimiento y si se ajustan a los resultados experimentales obtenidos. Por otro lado se llevará a cabo la caracterización química, estructural y óptica de los sistemas con la finalidad de evaluar su posible uso en dispositivos fotovoltaicos.

CAPÍTULO 2:

Marco Teórico

En este capítulo se dará una presentación básica sobre el origen de los nanoalambres y los tipos de variantes de silicio que se encuentran reportados en la literatura.

2.1. ¿QUÉ ES UN NANOMATERIAL?

Hoy en día, el uso de los nanomateriales se considera de carácter especial debido al tamaño que presentan. Formalmente, un nanomaterial se define como aquel material que presenta una o más dimensiones con tamaños que oscilan entre 1 y 100 nanómetros. En los últimos años se ha llevado a cabo un estudio exhaustivo de estos sistemas, por lo que surgió la necesidad de clasificarlos. En 1995 Gleiter aportó la primera idea de clasificación que podían tener estos materiales [2] que, posteriormente fue explicada por Skorokhod [3]. Sin embargo, se tienen reportes de que el esquema propuesto por estos dos científicos no fue considerado completamente, debido a que en su sistema no se incluían estructuras como los fullerenos, nanotubos y estructuras tipo nanoflores. Los científicos Pokropivny y Shorokhod, lograron realizar un esquema modificado al ya propuesto por Shorokhod en el cual se incluían estas estructuras.

En la figura 2 se observa la clasificación actual de los nanomateriales basada en su estructura, de la siguiente manera [5]:

- **Nanomateriales 0D.** Nanomateriales no dimensionales en las cuales las tres dimensiones (X, Y, Z) presentan un tamaño menor de 100 nm. En este tipo de materiales los electrones se encuentran confinados en las tres dimensiones. Por

ejemplo: Nanopartículas coloidales, puntos cuánticos, nanocúmulos (*nanoclusters*), entre otros.

- **Nanomateriales 1D.** Se espera que la manipulación en el tamaño y dimensionalidad de las propiedades funcionales de los nanoalambres desempeñe un papel importante como interconexiones y unidades clave en la fabricación de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y dispositivos electroquímicos de energía. En este tipo de estructuras dos dimensiones presentan tamaños menores de 100 nm y, los electrones se encuentran confinados en dos direcciones. Por ejemplo: nanocables, nanotubos, nanofibras, nanovarillas, fibras poliméricas y nanoalambres.
- **Nanomateriales 2D.** En este tipo de estructuras una de las dimensiones presenta tamaño inferior de 100 nm. En los últimos años, la síntesis de este tipo de sistemas cobró interés debido a las características que presentan al ser diferentes de las propiedades del material en bulto. Por ejemplo: monocapas, nanorecubrimientos, multicapas, auto-ensamblado, entre otros.
- **Nanomateriales 3D.** No presentan ninguna dimensión confinada. Dada su gran área superficial y otras propiedades superiores sobre sus contrapartes a granel, han atraído un interés considerable y se han sintetizado en los últimos años. Se han convertido en un material importante de estudio debido a su amplia gama de aplicaciones en el área de catálisis, materiales magnéticos y como electrodos para baterías [5].

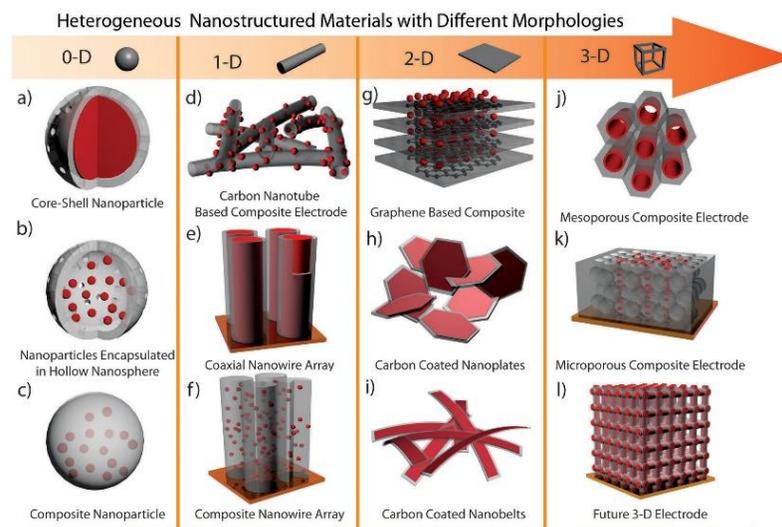


Figura 2. Tipos de materiales nanoestructurados de acuerdo con su complejidad estructural [4]

Reducir las dimensiones del material produce dos efectos muy importantes en los nanomateriales: aumento de la relación superficie/volumen y efecto de confinamiento cuántico.

2.1.1. Aumento de la relación superficie/volumen

El tamaño y la forma de las nanoestructuras es muy importante al determinar las propiedades finales del sistema. De acuerdo con lo reportado en la literatura, se puede determinar esta relación mediante las fórmulas que se presentan en la tabla 1:

Tabla 1. Cálculo para las relaciones superficie/volumen de los nanomateriales.

$\frac{A}{V} = \frac{3}{r}$	Para una esfera de radio r
$\frac{A}{V} = \frac{2}{r}$	Para un cilindro (o nanocable) de radio r
$\frac{A}{V} = \frac{6}{L}$	Para un cubo de tamaño L

Donde:

A = área de superficie del nanomaterial, y

V = Volumen.

Por tanto, si se toma una partícula grande y se reduce a muchas partículas pequeñas, sin modificar el volumen total del material, la superficie aumentará drásticamente. Es importante considerar que la disminución del tamaño de las partículas también significa un aumento de los átomos de la superficie a expensas de los átomos a granel. Otro aspecto importante que se ha demostrado es que la reducción del tamaño de las nanopartículas conduce a su fácil coalescencia incluso a temperatura ambiente y a la reducción del parámetro de red [6].

2.1.2. Confinamiento cuántico

Para el caso de confinamiento cuántico, es necesario comprender qué es el gap de un material. En la figura 3 se puede observar que en el caso de los materiales conductores la banda de valencia no está separada de la banda de conducción, mientras que para los aislantes y semiconductores existen intervalos de energía. Esto quiere decir, que en el caso de los materiales conductores los electrones pueden fluir libremente o pueden requerir de una pequeña cantidad de energía para promover la transición de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, para los materiales aislantes se requiere de mucha

energía para realizar una transición electrónica, y para los materiales semiconductores es posible llevar a cabo la transición de electrones con cierta cantidad de energía.

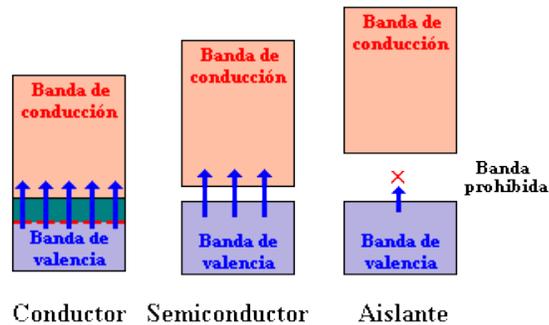


Figura 3. Bandas de energía para materiales conductores, semiconductores y aislantes.

Pero ¿qué sucede al disminuir las dimensiones de los nanomateriales? Cuando un material en bulto es reducido a un nanomaterial 0D, los electrones pierden la capacidad de moverse libremente dentro del material, ya que se encuentran confinados en las tres direcciones. Para los materiales 1D, los electrones pueden moverse libremente sobre una dirección, es decir, estos se encuentran confinados en 2 dimensiones (un ejemplo de ello es el caso de los nanoalambres, donde los electrones se mueven sobre el eje de crecimiento), en el caso de los materiales 2D, el confinamiento de los electrones se da en dos direcciones (por ejemplo: a lo largo de una nanocapa) y por último, en el caso de los materiales 3D los electrones se encuentran completamente deslocalizados.

Para resolver el problema del confinamiento cuántico, se emplea el modelo de “partícula en una caja de potencial” en mecánica cuántica, donde se considera que el electrón se encuentra confinado dentro de la nanoestructura (equivalente a un pozo de potencial infinitamente profundo) del que no puede escapar. Los cálculos demuestran que al reducir las dimensiones del nanomaterial, la separación de los niveles de energía se hace más amplia, lo que conduce a un espectro de energía discreto. Por lo tanto, al confinar espacialmente los electrones, la banda prohibida de los materiales semiconductores se puede incrementar y formar niveles de energía bien definidos en los bordes de la banda [7].

2.2. ¿QUÉ ES UN NANOALAMBRE?

Los nanoalambres son sistemas que pertenecen a los materiales unidimensionales (mejor conocidos como 1-D, véase figura 4), los cuales son materiales filamentosos (o en forma de

bastón) que presentan una relación de aspecto de unos cuantos nanómetros y diámetros que pueden oscilar entre 1 y 100 nm con longitudes de varios micrómetros [8].

Como se mencionó anteriormente, los nanoalambres de materiales semiconductores han captado gran interés debido a que se observa una importante diferencia en sus propiedades al presentarse en forma nanoestructurada con respecto a su equivalente en bulto. Esta diferencia se debe principalmente a que al encontrarse en escalas tan pequeñas, los efectos de confinamiento cuántico comienzan a desempeñar un papel importante en el comportamiento del material, lo que puede tener como consecuencia la afectación de cómo conduce la electricidad, el calor o cómo interacciona con la luz.

En la figura 4 se puede apreciar de manera esquemática la variedad de nanoalambres que se encuentran reportados hoy en día con la finalidad de ser empleados en industrias como: electrónica [9], catálisis [10], fotónica [11] y, aplicaciones relacionadas con almacenamiento y conversión de energía [12].

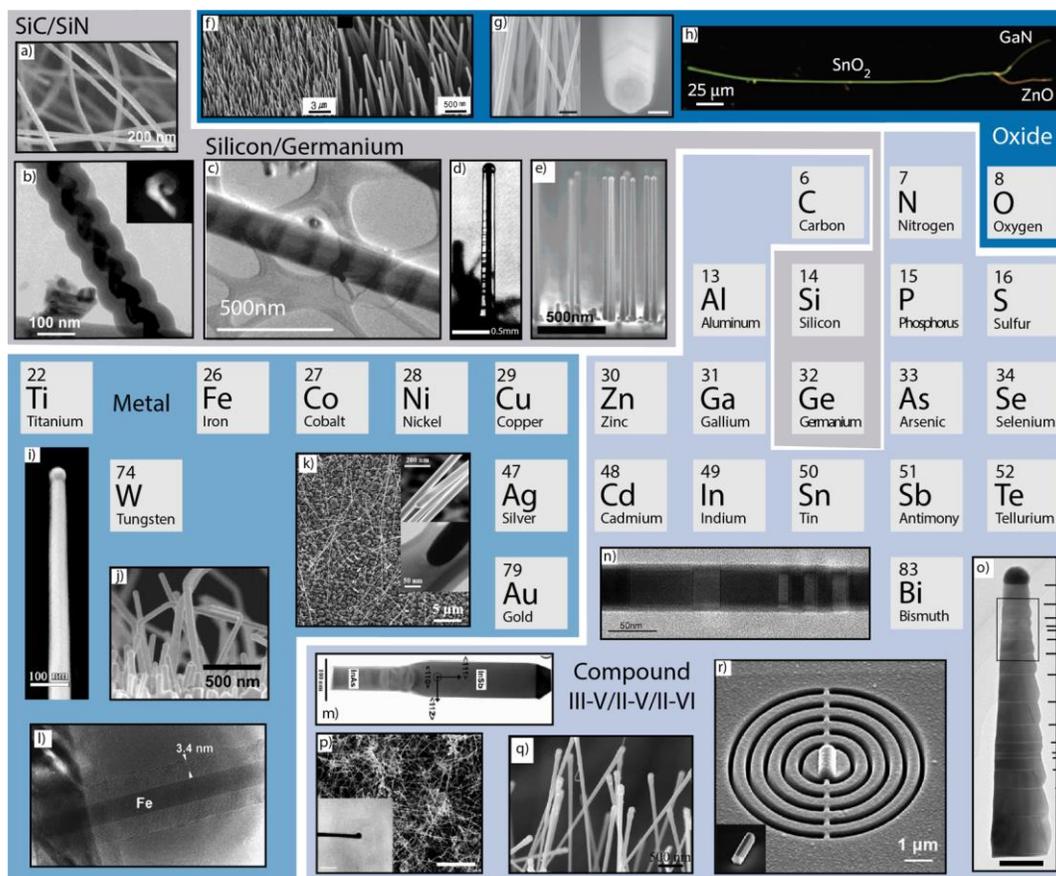


Figura 4. Ejemplos de diferentes nanoalambres que hoy en día son sintetizados para ser empleados en diferentes industrias [13].

2.3. TIPOS DE NANOALAMBRES

2.3.1. Nanoalambres de silicio

Hoy en día, una de las tendencias más marcadas de la industria electrónica es la miniaturización de dispositivos. Una de las razones que justifica la construcción de dispositivos más pequeños (al grado de llevarlos a escala nanométrica) es que gracias a ello, se permite la reducción de costos, de consumo de energía y se mejora el rendimiento del sistema. Por otro lado, existe evidencia de que la densidad de integración también ha mejorado enormemente (según la tendencia de miniaturización) [14]. En estos procesos, los nanoalambres han jugado un papel muy importante y han abierto un mundo de oportunidades para la construcción de nuevos dispositivos fotónicos y electrónicos a nanoescala a través del crecimiento y la organización bien controlada de estos sistemas, véase figura 5.

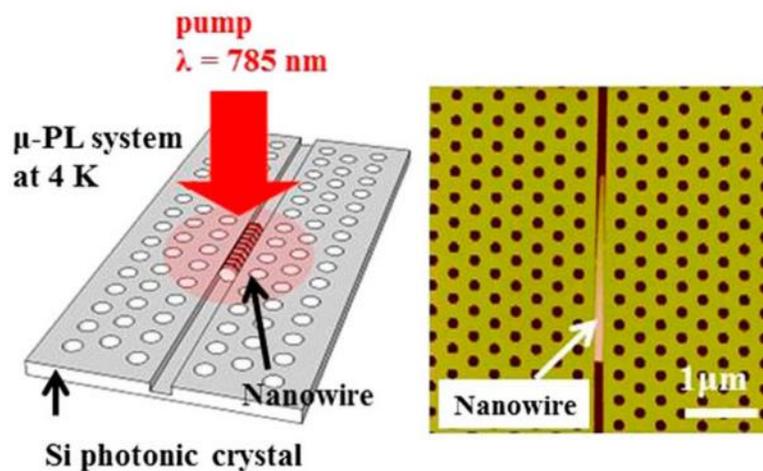


Figura 5. Láser híbrido de un cristal fotónico con un nanoalambre de silicio puede producir una emisión de onda continua a 1342 nm. **Tomado del sitio:** <https://physicsworld.com/a/on-chip-nanowire-laser-delivers-on-data/>

2.3.2. Nanoalambres de óxido de silicio

Actualmente, existe una amplia investigación para desarrollar materiales de nanoalambres semiconductores a gran escala, como es el caso de nanoalambres de silicio y óxido de silicio. El óxido de silicio ha sido un material que también se emplea en la industria de la electrónica. La síntesis de este compuesto en forma de nanoalambres, ha demostrado que se puede explotar su uso en el campo de la industria electrónica comparado con su equivalente en

bulto, debido a que presenta propiedades como: una intensa fotoluminiscencia azul a temperatura ambiente [15], bajo índice de refracción y coeficiente de absorción [16], buena estabilidad química y biocompatibilidad [17] y, una alta relación de aspecto [18], lo que ha permitido que estas estructuras puedan ser explotadas como materiales emisores en equipos de emisión de campo [18], componentes básicos en dispositivos optoelectrónicos, guías de onda de baja dimensión, antenas de transmisión óptica, sensores húmedos y biológicos, entre otras [28,29].

Una de las ventajas de trabajar con este tipo de nanoalambres es que se puede variar la composición estequiométrica del contenido de oxígeno; es decir, la composición del SiO_x puede variar entre $1 < x < 2$. Además, puede presentar una gama uniforme de tamaños de hasta 30 nm, lo que abre un mundo de nuevas oportunidades en industrias como la electrónica y catálisis. Sin embargo, aunque actualmente se ha llevado a cabo la síntesis de tubos de silicio de alrededor de 1 micra de diámetro o nanotubos imperfectos de SiO_2 [21], aún no se cuenta con una metodología que permita la síntesis de nanoalambres de óxido de silicio (con diámetros de unos cuantos nanómetros) bien alineados.

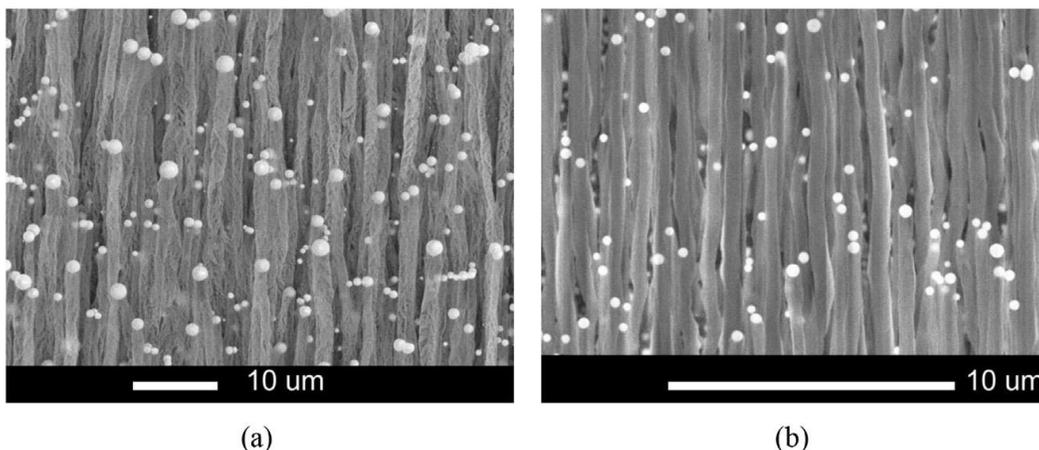


Figura 6. Imagen SEM de nanoalambres de óxido de silicio sintetizados sobre (a) una oblea de c-Si y (b) un sustrato de vidrio [19].

2.3.3. Nanoalambres del tipo core-shell

Como se mencionó anteriormente, las estructuras tipo *core-shell* presentan propiedades que pueden ser aprovechadas para su implementación en celdas solares. Sin embargo, se han descubierto sistemas conformados por silicio cristalino (en el núcleo) y silicio amorfo (en la coraza) [22], silicio cristalino (en el núcleo) y óxido de silicio (en la coraza) [23], silicio nanocristalino (en el núcleo) y óxido de silicio (en la coraza) [24], entre otros sistemas.

Desafortunadamente, no existen muchos reportes de este tipo de sistemas debido a lo complejo de su preparación.

Se tiene por un lado, que los nanoalambres de silicio cristalino mejoran la absorción óptica en las regiones del visible e infrarroja cercana, en comparación con el silicio cristalino en forma de película delgada y, el ancho de banda prohibida se puede modular modificando el diámetro del nanoalambre o introduciendo tensión.

Por el otro, se sabe que los nanoalambres de silicio amorfo presentan una absorción mucho más alta (entre longitudes de onda de 400 y 800 nm) en comparación con su equivalente en forma de película delgada. La ventaja que presenta el silicio amorfo es que facilita una mayor absorción incluso para matrices de nanoalambres cortos, tal y como lo demuestra el grupo de M.M Adachi (véase figura 11) [22]. La ventaja que representa la formación de sistemas *core-shell* de silicio cristalino/silicio amorfo, es que el núcleo cristalino se puede utilizar como un camino de conducción eléctrica eficiente que es particularmente útil, considerando la baja movilidad ($\tau_e \sim 10 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$) del silicio amorfo debido al desorden en su estructura atómica.

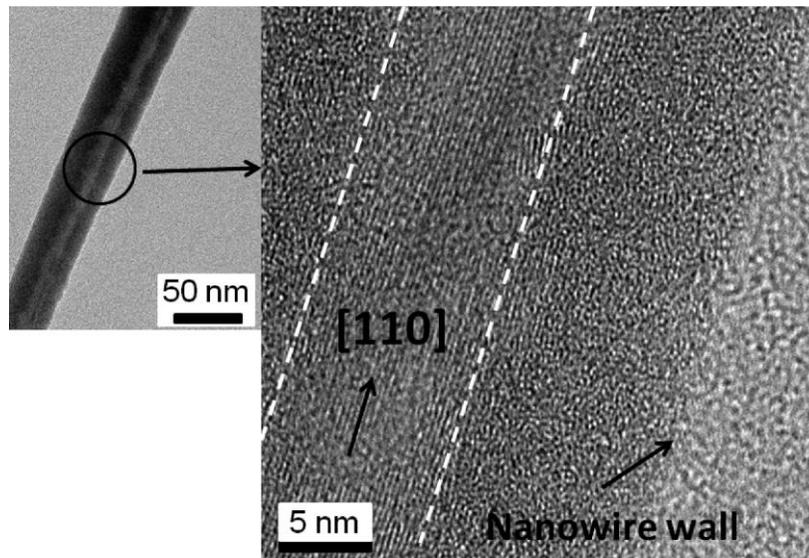


Figura 7. Micrografía TEM de alta resolución de un nanoalambre de silicio. El nanoalambre consta de un núcleo altamente cristalino rodeado por una capa amorfa. La dirección de crecimiento del nanoalambre es [110]. Tomado de [22].

Como se mencionó anteriormente, existe la posibilidad de crear una gran cantidad de nanoalambres basados en silicio, por lo que a continuación, se describirá con mayor detalle los diferentes métodos de fabricación que se reportan en la literatura para llevar a cabo la síntesis de este tipo de sistemas.

2.4. APLICACIONES DE LOS NANOALAMBRES

2.4.1. Sensores

Un sensor es un dispositivo que transforma una señal física o química del entorno en una señal eléctrica [25]. El empleo de estos dispositivos lleva a la detección y al diagnóstico de enfermedades y al descubrimiento de nuevos fármacos. Normalmente, un sensor se puede dividir en la parte de detección activa, que traduce la señal de entrada en una señal intermedia y el transductor que traduce la señal intermedia en la señal eléctrica final.

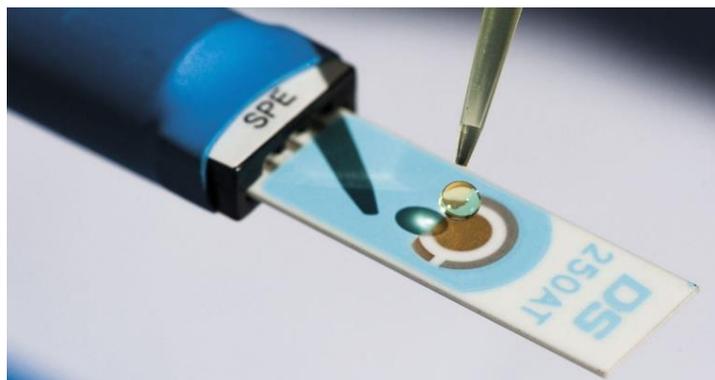


Figura 8. Biosensores en medicina. Tomado del sitio: <https://revistapesquisa.fapesp.br/es/biosensores-en-medicina/>

De acuerdo con lo reportado en la literatura, en la última década los nanoalambres de silicio se están utilizando ampliamente para aplicaciones de detección, debido a que presentan excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas [26]. Sin embargo, sus propiedades físicas y químicas dependen en gran medida de la relación superficie-volumen y del efecto de tamaño cuántico, que son atípicos en comparación con los materiales convencionales a macroescala [7].

En la sección 1.1.1. se explicó cómo se determina la relación superficie/volumen para los nanomateriales y, es importante considerarla porque afecta las propiedades reactivas, mecánicas y eléctricas del material [27]. Mientras que el efecto de la dimensión afecta directamente las propiedades ópticas, eléctricas, termoeléctricas y magnéticas del material [27]. Gracias a estas propiedades, se ha demostrado que los nanoalambres de silicio pueden ser empleados en los sensores como transductores y en algunos casos, como la parte activa de la cadena (véase figura 9).

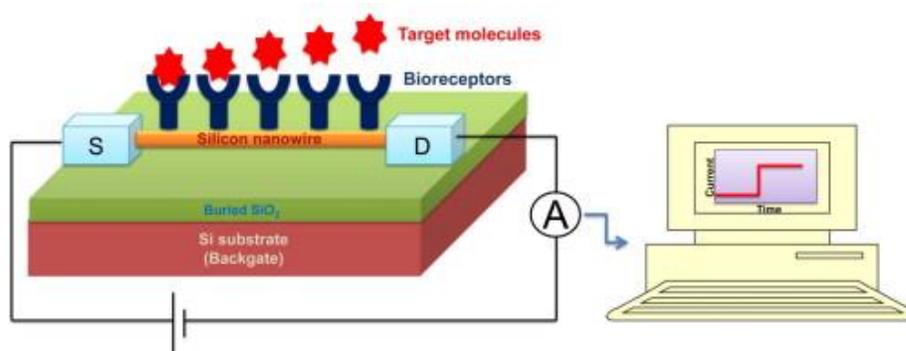


Figura 9. Ejemplo de aplicación de nanoalambres de silicio para dispositivos de biosensado [28].

En la tabla 2, se enlistan algunos ejemplos de aplicaciones que presenta la tecnología de sensores basados en nanoalambres de silicio con la finalidad de demostrar el amplio campo de aplicaciones para este tipo de estructuras.

Método	Aplicación
Dispersión Raman mejorada en superficie	Amoxicilina, dipicolinato de calcio, proteínas, inmunoglobulina
Sensor de fluorescencia	Detección múltiple de ADN, Inmunosensor de proteínas Detección de NO Detección de Ln (III)
Sensores electroquímicos	H ₂ O ₂ Dopamina Glutati6n BSA
Transistores de efecto de campo	Detecci6n de ADN e hibridaci6n Detecci6n de CRP y PSA Detecci6n de lectina Virus de influenza

Tabla 2. Aplicaci6n de nanoalambres de silicio en tecnología de sensores, traducido de la referencia [26].

2.4.2. Celdas solares basadas en SiNW's

Las celdas solares (o fotovoltaicas) son dispositivos electrónicos que convierten la energía solar en energía eléctrica mediante el efecto fotoeléctrico [29]. Estos dispositivos constan generalmente de la unión de uno o varios semiconductores, comúnmente conocida como unión P-N (véase figura 10).

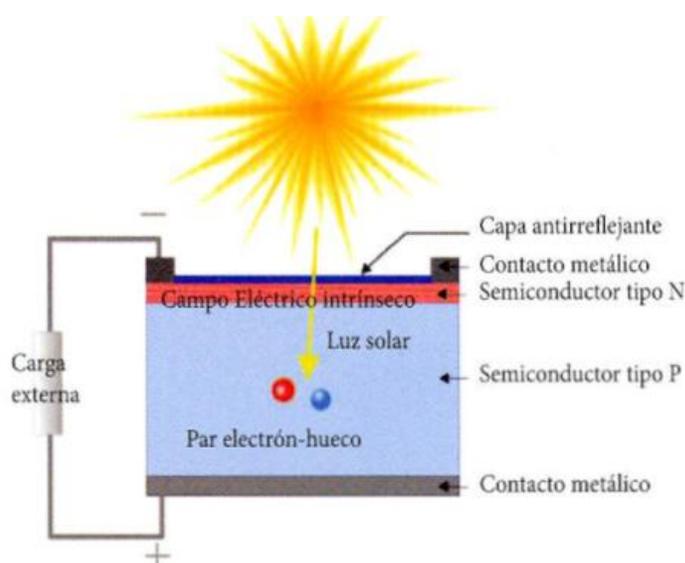


Figura 10. Estructura de una celda solar. **Tomado del sitio:**
<http://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/solar-cell-structure>

Las celdas solares convencionales emplean películas gruesas para poder absorber la mayor cantidad de luz solar. Sin embargo, este tipo de estructuras presenta el problema de que los portadores de carga que se fotogeneran como producto de la absorción de la luz se pueden recombinar antes de llegar a los contactos. Una de las propuestas que se han planteado para resolver este problema, es reducir el espesor del material sin comprometer los procesos de absorción de la luz.

Con los avances de la nanotecnología se comprobó que la incorporación de nanoestructuras en los dispositivos como: puntos cuánticos, nanopartículas, nanotubos, nanoconos, nanopilares, nanodomos, nanoalambres, etc., mejora la eficiencia de la celda solar [30]. De estas nanoestructuras, los nanoalambres de silicio (véase figura 11) parecen ser uno de los materiales más prometedores para ser empleados en dispositivos fotovoltaicos dadas sus excelentes propiedades electroópticas.

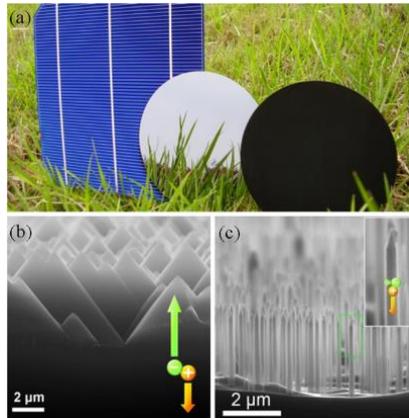


Figura 11. a) Fotografía de una celda solar comercial de silicio cristalino (izquierda), una oblea de Si pulida plana (centro) y una matriz de SiNW's preparados mediante el método de grabado en solución (derecha). Imágenes SEM en sección transversal de las estructuras de la superficie de b) celda c-Si y c) matriz SiNW's. El recuadro muestra la imagen ampliada de un nanoalambre indicada por el cuadro de punto verde. Se indican las vías de transferencia de carga en la unión plana y la unión radial [31].

Una vez integrados dentro del área activa de la celda, los nanoalambres pueden [8]:

- 1) Aumentar la absorción óptica del espectro solar, gracias a los mecanismos de captura de la luz, aumentando así la generación de huecos y, en consecuencia, la corriente de cortocircuito del dispositivo.
- 2) Debido al confinamiento espacial aumenta el acoplamiento con ciertas longitudes de onda.
- 3) Su simetría radial permite la formación de uniones del tipo core-shell que desacoplan la trayectoria de la luz, mejorando de forma independiente la absorción y la recolección de electricidad.

Se ha demostrado que la construcción de uniones radiales del tipo *core-shell* ha logrado disminuir el consumo del material, mejorar la captura de luz y aumentar la recolección de los portadores de carga fotogenerados [18, 19]. Esto se debe principalmente a que gracias a esta unión, se logra un desacoplamiento entre la absorción de la luz y la colección de los portadores de carga; es decir, el proceso de absorción de la luz ocurre en una dirección mientras que la colección de portadores ocurre en otra (véase figura 12). Por tanto, se puede construir una celda solar que sea ópticamente gruesa y eléctricamente delgada que resuelva el problema actual que presentan las celdas solares.

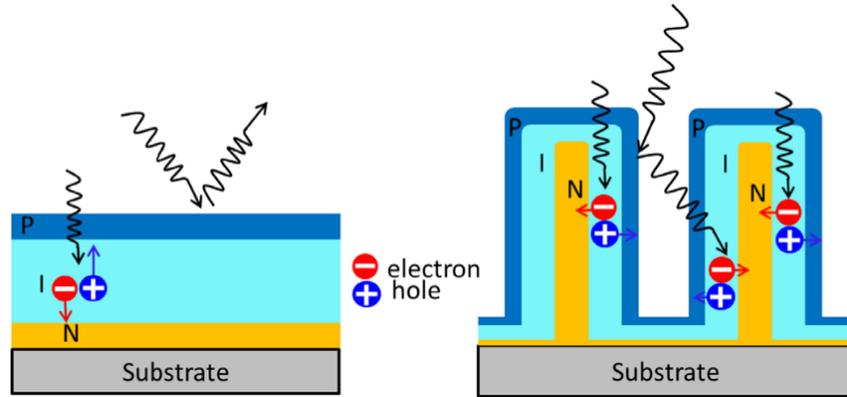


Figura 12. Absorción de la luz y direcciones de colección de los portadores de carga en uniones PIN a) película delgada y b) SiNWs [8].

2.5. MÉTODOS DE FABRICACIÓN

Dada la amplia variedad de aplicaciones que presentan los nanoalambres de silicio, se ha implementado una gran cantidad de técnicas con las cuales se puede llevar a cabo la síntesis de las nanoestructuras, por ejemplo: las técnicas de depósito físico en fase vapor (PVD, por sus siglas en inglés) [34], las técnicas de depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés) [13-15], grabado químico [38], recocido térmico, ablación láser [39], síntesis basada en soluciones químicas [40], diferentes técnicas litográficas [41], entre otros.

De manera general, todas las técnicas de fabricación se pueden clasificar en dos principales categorías:

a) Enfoque Top-down (descendente)



a) Enfoque Bottom-up (ascendente)



2.5.1. Enfoque top-down (“de arriba hacia abajo”)

En este enfoque, la fabricación de los nanoalambres implica la eliminación de cierta cantidad del material. Actualmente, se encuentran disponibles varias técnicas que permiten la creación de un patrón en la superficie con tamaños menores a 100 nm.

Las técnicas litográficas son técnicas que son ampliamente explotadas para llevar a cabo la construcción de nanoalambres de diferentes materiales. Una de las variantes más conocidas es la fotolitografía, en la cual se transfieren diversos patrones de diseño de circuitos a una oblea de silicio proyectando un haz de luz láser a través de una máscara de sombra, posteriormente se enfoca sobre un material fotosensible o fotorresistente que recubre a la oblea. Así, se forman los pasos de revelado, grabado y depósito del circuito. Sin embargo, a nivel de laboratorio son técnicas muy costosas y de producción lenta, por lo que se siguen buscando alternativas para sintetizar nanoalambres.

A continuación se presenta una lista de las diferentes técnicas que emplean el enfoque top-down para realizar la síntesis de nanoestructuras:

- Litografía por haz de electrones combinada con grabado [22],
- Litografía de interferencia ultravioleta extrema [42],
- Litografía por nanoimpresión [43],
- Microfabricación convencional [44],
- Grabado químico asistido por metal (MACE) [40],
- Grabado químico usando HF [45],
- Grabado reactivo con iones² [46],
- Grabado químico en seco [47],
- Grabado electroquímico [48].

Una de las características particulares de estas técnicas, es que generalmente se emplea la combinación de técnicas litográficas con procesos de grabado estándar para eliminar los materiales. Sin embargo, uno de los problemas que presentan las técnicas de este enfoque, es que el tamaño de las nanoestructuras se encuentra limitado por el grosor de las máscaras de grabado y la proyección óptica. Para resolver parcialmente este problema, se ha

² *Reactive ion etching* (RIE, por sus siglas en inglés).

propuesto sustituir las máscaras de grabado con el ensamblaje de nanoesferas (como SiO₂, véase figura 13) o con el empleo de litografía de nanoimpresión.

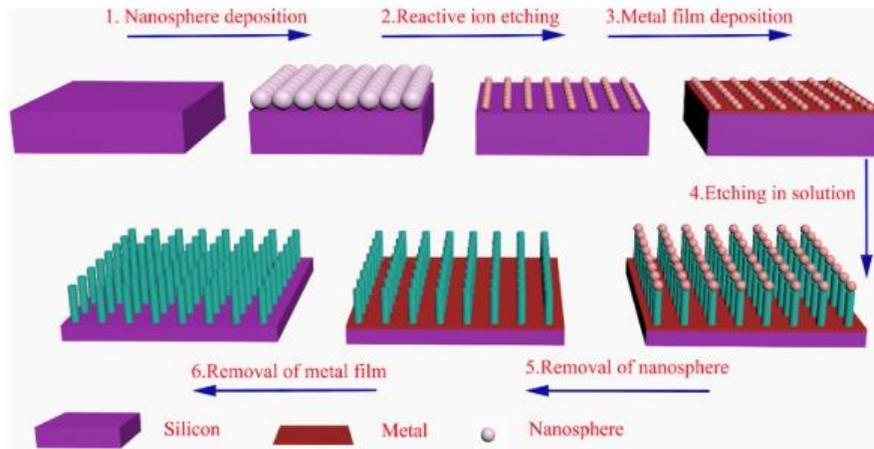


Figura 13. Micrografía TEM de alta resolución de un nanoalambre de silicio [49].

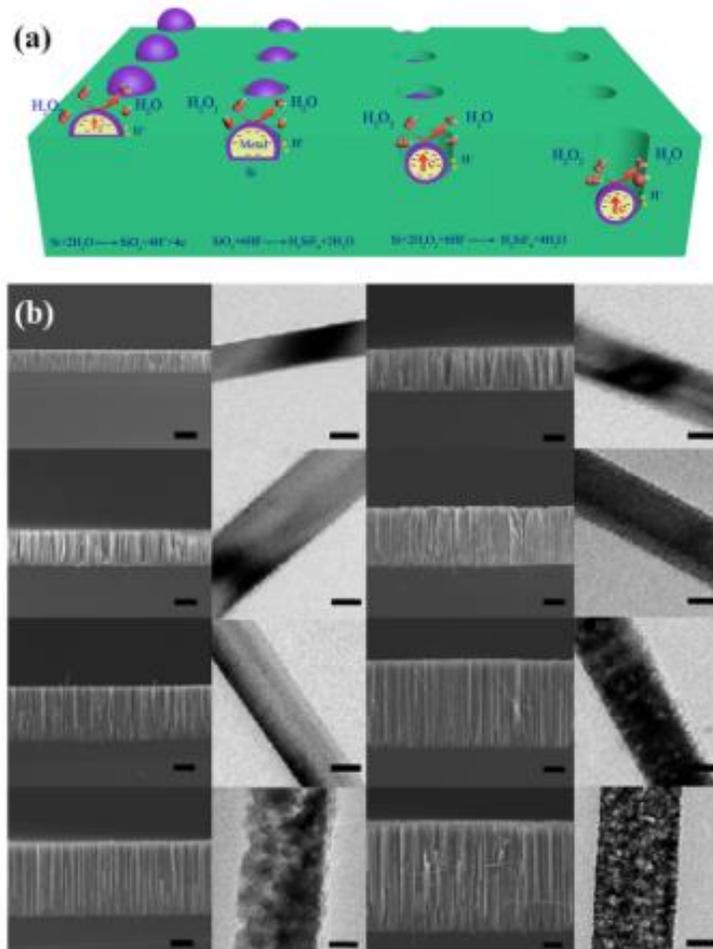


Figura 14. MACE en la superficie de una oblea de Si. (b) Imágenes SEM y TEM que muestran la evolución de la morfología del nanoalambre de monocristalino, cristalino/nanoporoso, a nanoporoso [49].

Como se ha mencionado, otra de las técnicas que ha demostrado tener potencial para sintetizar nanoalambres es la de grabado químico inducido por un metal (MACE o MCEE, véase figura 14). En este caso lo que sucede es que el metal induce un proceso de oxidación local en la superficie del material a desintegrar y, posteriormente la muestra se sumerge en una solución de HF para conducir a una disolución del material desintegrado. Una de las ventajas de esta técnica es que depende fuertemente de la orientación del sustrato, por lo que puede emplearse en sistemas multicristalinos [50] o policristalinos [45].

2.5.2. Enfoque Bottom-up (“de abajo hacia arriba”)

En este enfoque, la fabricación de los nanoalambres consiste en un proceso de autoensamblaje que utiliza átomos. El concepto de autoensamblaje es crear objetos a nanoescala autoorganizando una gran cantidad de átomos o moléculas individuales [51].

A continuación, se presentan los métodos más comunes para llevar a cabo la fabricación de nanoalambres:

- Vapor-líquido-sólido (VLS) [8],
- Sólido-líquido-sólido (SLS) [52],
- Vapor-sólido-sólido (VSS)[53],
- Vapor-sólido (VS) [54],
- Solución-líquido-sólido (SoLS) [53],
- Electrodeposición [55],
- Mecanismo de crecimiento autocatalítico (self-catalytic growth, SCG) [56]
- Crecimiento asistido por óxido (oxide-assisted growth, OAG) [57].

El problema que surge para sintetizar los nanoalambres a través de este enfoque es el control de aspectos, como:

- 1) Morfología de los NW's,
- 2) Distribución/diámetro/longitud y,
- 3) Perfiles de dopaje en los nanoalambres individuales.

Como se puede apreciar, existe una amplia variedad de métodos que se basan en la metodología Bottom-up para llevar a cabo el crecimiento de nanoalambres. Sin embargo, los procesos en fase vapor han sido ampliamente explotados para este fin por lo que se describirán con mayor detalle en la siguiente sección del presente capítulo. Sin embargo, las

técnicas SLS y el crecimiento asistido por óxido son otro tipo de procesos que han cobrado importancia debido a la cantidad de trabajos reportados en la literatura.

Para el mecanismo SLS no es necesario suministrar ninguna especie precursora (Rs) en fase vapor o en fase líquida. Para llevar a cabo este proceso, el sustrato (con composición X_mY_n) actúa como fuente precursora para realizar el crecimiento de nanoalambres [54].

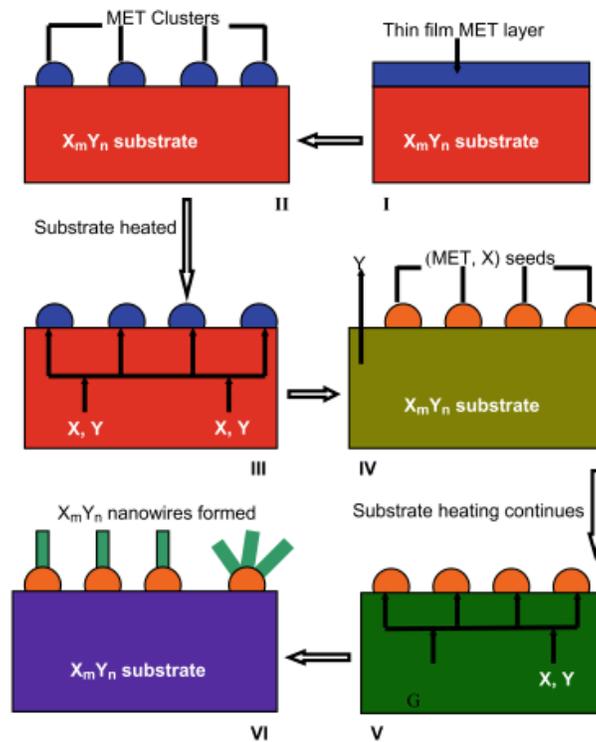


Figura 15. Diagrama esquemático para el crecimiento de nanoalambres empleando el mecanismo SLS [54].

El proceso requiere el empleo de una película delgada metálica (generalmente una que presente bajo punto de fusión) con un espesor que oscile entre 40 y 50 nm, aproximadamente. Esta película es depositada sobre el sustrato durante la etapa de pre-nucleación del crecimiento de nanoalambres (véase figura 15). De acuerdo con lo reportado en la literatura, los nanoalambres X_mY_n crecen sobre este sustrato en condiciones de alto vacío y, a una temperatura de $T=T_{sls}$. Esta temperatura se establece de tal manera que sea lo suficientemente alta para satisfacer las siguientes condiciones [54]:

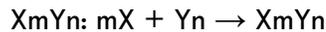
1. Lograr la fragmentación de la película metálica en nanopartículas durante el calentamiento con la condición $T=T_{sls}$.

2. La composición de las especies R_L de las nanopartículas que se convierten en aleación ($R_L = \text{partículas} + X + Y$) o ($R_L = \text{Partículas} + X$), debido a la difusión de las especies X y Y o, simplemente de X sobre la superficie de la nanopartícula metálica (si la especie Y es volátil).

Es importante considerar que la especie denominada como R_L también puede contener contaminantes presentes en la cámara de crecimiento. Si la especie R_L es eutéctica, ésta será una gota. De lo contrario, será una solución sólida.

A continuación, se describe los factores de los cuales depende el crecimiento de nanoalambres mediante el mecanismo SLS [54]:

- 1) La difusión dependiente de la temperatura de las especies X y Y sobre la superficie de la nanopartícula es comparable. Esta superficie presenta una aleación de composición R_L creada durante la etapa de pre-nucleación. Esto permite que las especies (X y Y) estén muy próximas y reaccionen para formar moléculas:



dentro de la aleación de la especie R_L .

- 2) La difusión sensible al tiempo de las especies (X y Y) sobre la superficie de la nanopartícula de la aleación requiere gradientes de concentración óptimos y fuerzas motrices de las especies. Estos dos parámetros permiten que las especies se muevan hacia el frente de crecimiento desde el interior del sustrato hasta la superficie del sustrato (ver Figura 16) incluso contra la gravedad.
- 3) Con la temperatura eutéctica relativamente baja, la temperatura de crecimiento T_{sls} no es la requerida para que se funda, es decir, la temperatura T_{sls} debe ser comparable a la temperatura eutéctica (TE). Por otro lado, la fracción molar X en la aleación puede ser más baja, lo que provoca que las especies R_L de la superficie i) se fundan (o semifundan) debido al efecto de la temperatura eutéctica ($T_{sls}=TE$) o ii) las especies que se encuentran desordenadas o exhiben límites de grano, agujeros, montículos, etc., son eventualmente sobresaturadas en la interfase líquido/sólido a una temperatura $T_{sls}\neq TE$.

Por otro lado, en este método existe la variante IPSLS (In-Plane Solid-Liquid-Solid) propuesto por L. Yu y P. Roca, que permite la obtención de nanoalambres horizontales (véase figura

16) [58]. En este mecanismo el catalizador rico en metal permanece en la superficie del sustrato del silicio durante todo el proceso y el sustrato en sí sirve como fuente precursora de silicio sin ninguna fuente adicional desde el exterior.

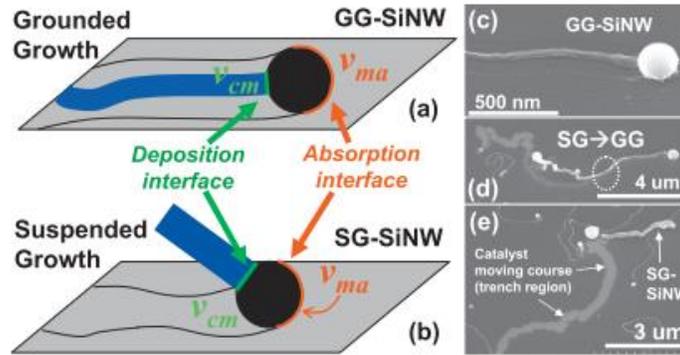


Figura 16. Representación esquemática de dos modos de crecimiento IPSSL, a) el modo GG y b) el modo SG. c) y e) presentan las imágenes de SEM de los procesos GG-SiNW y SG-SiNW, respectivamente. (d) Un caso transitorio, desde el modo SG inicial hasta el modo GG final durante el crecimiento [59].

El mecanismo propuesto por Yu y Roca [50] se realiza empleando indio como catalizador, las gotitas del metal se encuentran incrustadas en una matriz de silicio amorfo hidrogenado (α -Si:H), que consume y transfiere α -Si:H a los SiNW's durante el proceso de recocido. Encontraron dos modos de crecimiento diferentes para este proceso: el GG (crecimiento en tierra) en el que los SiNW's producidos se unen a la superficie del sustrato y el SG (crecimiento suspendido) en el que los SiNW's producidos están suspendidos y transportados por la gota de catalizador. Así mismo, los autores descubrieron que el diámetro y la tasa de crecimiento de los nanoalambres son proporcionales al diámetro de la gota de catalizador.

Otro de los mecanismos que vale la pena resaltar es el crecimiento asistido por óxido, este método es uno de los más populares para crear nanoalambres de silicio y, consiste básicamente en evaporar monóxido de silicio sólido (SiO), véase figura 17.



Figura 17. Esquema del proceso de evaporación de SiO [60].

Para llevar a cabo esta técnica, se requiere colocar dentro de un horno una pequeña cantidad de SiO granulado en un tubo de dos zonas y un suministro de gas inerte (argón o nitrógeno). Una de las desventajas que presenta esta metodología es que se requiere de procesos de alta temperatura, ya que para que se pueda realizar el crecimiento, es importante tener dentro del sistema un gradiente de 1350 a 900 °C [60]. De acuerdo con lo reportado en la literatura, el crecimiento se puede llevar a cabo con y sin catalizador metálico.

Los procesos que se realizan con la presencia de un catalizador son relativamente rápidos, en este caso el diámetro de los nanoalambres depende del tamaño que presente el catalizador, aunque de acuerdo con los reportes de Gu et al., la interacción entre los nanoalambres y el catalizador parece ser más compleja que con otros métodos convencionales [61].

En el caso de los crecimientos libres de catalizador, originalmente se propuso la técnica de ablación láser [39] donde se observó que los nanoalambres pueden ser catalizados por dióxido de silicio (SiO₂). Una de las ventajas de trabajar con SiO₂ en lugar de SiO es el aumento en la cantidad de los nanoalambres obtenidos. Sin embargo, se requiere que el proceso de crecimiento sea de varias horas para obtener nanoalambres de milímetros de longitud y con diámetros entre 5 y 100 nm [62].

2.6. MODELADO MOLECULAR

El presente trabajo, apoyará de lo reportado en la literatura sobre el empleo de cálculos computacionales para describir los procesos de crecimiento de nanoalambres de silicio. Para ello, es importante describir algunos puntos que se discutirán más adelante por lo que a continuación, se realiza tal descripción:

2.6.1. Mecánica cuántica

La mecánica cuántica es la ciencia que se encarga del estudio de los fenómenos físicos a escalas atómicas en los cuales, el fenómenos de la cuantización se vuelve más evidente. Para un sistema cuántico, la descripción de sus estados está dada por la ecuación de Schrödinger (véase la Ec. 1).

$$\left[V(r, t) - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) \quad \text{c. 1}$$

Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

Donde el operador entre corchetes corresponde al Hamiltoniano (\hat{H}) del sistema, que describe la energía total, $V(r,t)$ representa la energía potencial y, ∇^2 corresponde al laplaciano que está asociado a la energía cinética. Reescribiendo la Ec. 1, se tiene:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{Ec. 2}$$

Ecuación de Schrödinger

Dada la complejidad que presenta el resolver esta ecuación, existen pocos sistemas en los que se puede llegar a una solución exacta. Uno de ellos, es el problema de la partícula en una caja de potencial unidimensional. Este problema describe una partícula en movimiento en un espacio reducido rodeado por barreras de potencial, esta partícula sólo puede ocupar ciertos niveles de energía que están dados por la siguiente expresión:

$$E(n) = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad \text{Ec. 3}$$

Energía para una partícula en una caja de potencial unidimensional

Donde:

n = Representa el número cuántico principal

h = Constante de Planck

m = Masa de la partícula

L = Longitud del espacio donde se mueve

A partir de esta ecuación se puede apreciar que entre menor sea el espacio L en donde se localice esta partícula, mayor será la diferencia de energía entre los diferentes niveles energéticos. Así, a escala nanométrica la diferencia energética de los diferentes niveles es mayor que a escala macroscópica, dicho comportamiento representa la cuantización de la energía.

Debido a su simplicidad, este modelo es útil para hacer aproximaciones de sistemas físicos donde una partícula esté confinada en una región del espacio reducida entre barreras de energía potencial, tal es el caso de los nanoalambres, en donde los electrones de la superficie están confinados en una región espacial muy reducida.

Como ya se mencionó, la ecuación de Schrödinger se puede resolver analíticamente para ciertos sistemas de una sola partícula (en el átomo de hidrógeno se hace una aproximación en la cual se considera al núcleo fijo y sólo se toma al electrón teniendo presente el potencial originado por el protón, por lo que el problema se simplifica a tener un sistema de una sola partícula), sin embargo, cuando se tienen sistemas con dos o más partículas ya no es posible resolver la ecuación de manera analítica por lo que se recurren a aproximaciones, al planteamiento de la ecuación de Schrödinger para sistemas con más de un electrón se le denomina problema de muchos cuerpos.

2.6.2. Teoría de los Funcionales de la Densidad

Una de las primeras aproximaciones para el estudio de moléculas es la aproximación de Born-Oppenheimer [63]. La cual consiste en ubicar a los núcleos como puntos fijos, esto debido a que presentan mayor masa que los electrones y como consecuencia se mueven a una menor velocidad. Con esta consideración es posible reescribir la ecuación de Schrödinger separando el movimiento nuclear de la descripción del movimiento electrónico.

Para una molécula, el Hamiltoniano tiene la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{Ec. 4}$$

Hamiltoniano molecular

Donde α, β representan a los núcleos y i, j representan a los electrones. El primer término del Hamiltoniano describe la energía cinética de los núcleos. El segundo término es el operador de la energía cinética de los electrones. El tercer término es la energía potencial de repulsión de los núcleos α y β con números atómicos Z_{α} y Z_{β} los cuales se encuentran separados una distancia $r_{\alpha\beta}$. El cuarto término describe la atracción entre los electrones y los núcleos, siendo $r_{i\alpha}$ la distancia del electrón i al núcleo α . El último término es la energía de repulsión de los electrones i y j que se encuentra a una distancia r_{ij} .

La ecuación de Schrödinger para una molécula es suficientemente complicada y no puede resolverse analíticamente.

Al usar la aproximación de Born-Openheimer para separar el movimiento nuclear del electrónico, se puede omitir el término cinético de los núcleos de la Ec. 4 con lo cual la Ec. 2 queda de la forma:

$$(\hat{H}_{el} + V_N)\psi = U\psi \quad \text{Ec. 5}$$

Energía electrónica

Donde el nuevo Hamiltoniano es:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{Ec. 6}$$

Hamiltoniano electrónico

El término de repulsión nuclear está dado por:

$$V_N = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad \text{Ec. 7}$$

Término de repulsión nuclear

El término U de la Ec. 5 es la energía electrónica que incluye la repulsión nuclear. Las posibles combinaciones de arreglos nucleares son infinitas, sin embargo, para cada arreglo molecular se puede resolver la Ec. 5 para obtener la energía electrónica. De esta manera las únicas variables de esta ecuación son las posiciones de los electrones del sistema ya que el término V_N es constante para cierta configuración nuclear.

En 1964, Hohenberg y Kohn [64] probaron que la función de la densidad electrónica ρ_0 de un sistema en estado basal es una característica suficiente para describir al sistema. Por lo que se puede decir que la energía del estado basal del sistema se puede escribir como función de ρ_0 . Este es la metodología en la que se basa la Teoría de los Funcionales de la densidad (DFT).

$$E_0 = E_0[\rho_0] \quad \text{Ec. 8}$$

Relación del funcional de la densidad electrónica con la energía

Esta teoría representa una alternativa para trabajar con átomos, moléculas y sólidos, en donde la cantidad central es la densidad electrónica y no la función de onda como tal.

Tomando en cuenta las diversas interacciones electrónicas y nucleares se obtiene una nueva expresión para la energía de forma:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ne}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad \text{Ec. 9}$$

Expresión de la energía del estado basal

En la Ec. 9 todos los términos de la energía son dependientes de la densidad electrónica. E_v es la energía que depende del potencial externo, el término de la energía cinética electrónica es $T[\rho_0]$, la interacción de todos los electrones con todos los núcleos está representado por $V_{ne}[\rho_0]$, el potencial debido a la repulsión electrostática está dado por $V_{ee}[\rho_0]$.

Una de las desventajas de la teoría que no resuelven los teoremas de Hohenberg y Kohn es que se desconoce una forma sistemática para obtener ρ_0 sin tener que utilizar la función de onda, por lo que se hace necesario recurrir a distintas aproximaciones. Para resolver este problema Kohn y Sham propusieron un método para calcular la densidad ρ_0 y, a partir de ella encontrar la energía E_0 . Aún con las aproximaciones que tiene el método, los cálculos basados en DFT, en especial para sistemas de estado sólido, concuerdan con datos experimentales que se tiene para dichos sistemas.

Para encontrar la estructura más estable, de acuerdo con el modelo químico seleccionado, para cada propuesta de estructuras se realiza un cálculo de optimización de geometría. Este método consiste en calcular la energía del sistema, posteriormente se hacen ligeros desplazamientos de los átomos de la estructura y se vuelve a calcular su energía, este proceso se lleva a cabo hasta que se encuentra la configuración espacial que sea energéticamente más favorable o hasta que se cumpla con ciertos criterios de convergencia.

CAPÍTULO 3:

Antecedentes

En el presente capítulo, se describirá con mayor profundidad los diferentes mecanismos de crecimiento en fase de vapor reportados en la literatura para crecer nanoalambres. Específicamente, se hablará sobre estos mecanismos para el crecimiento de nanoalambres de silicio así como los diferentes trabajos que reportan la síntesis exitosa de este sistema.

Para proponer un modelo que pueda explicar el crecimiento de nanoalambres del presente trabajo, se detallarán algunos estudios teóricos que han intentado explicar el crecimiento de estas nanoestructuras con la finalidad de discutir su uso potencial en sistemas fotovoltaicos.

3.1. MECANISMO DE CRECIMIENTO EN FASE VAPOR

3.1.1. Mecanismo VLS

La síntesis de nanoalambres de silicio se remonta al año de 1957, cuando Treuting y Arnold reportaron la obtención de nanoestructuras orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$ [65]. Sin embargo, el primer trabajo que fue reconocido oficialmente para llevar a cabo la síntesis de dichas nanoestructuras es el de R.S Wagner y W.C. Ellis [66] en una publicación pionera propusieron el mecanismo Vapor-Líquido-Sólido (*Vapor-Liquid-Solid*, VLS por sus siglas en inglés) para llevar a cabo el crecimiento de cristales [67]. La descripción de su modelo se basa en lo siguiente:

- i) La adición de ciertas impurezas metálicas como requisito indispensable para llevar a cabo el crecimiento de nanoalambres de silicio, así como,
- ii) La presencia en el extremo de los nanoalambres, de pequeños glóbulos de la impureza utilizada.

Wagner y Ellis llegaron a la deducción de que dichos glóbulos metálicos, debían de estar involucrados en el crecimiento de los nanoalambres, actuando como lugar preferente de absorción y difusión de los átomos de silicio, es decir, actuando como un catalizador promotor del crecimiento del material.

A pesar de que este modelo era aplicado inicialmente para el crecimiento de cristales, se observó que también funcionaba para explicar el crecimiento de nanoalambres, por lo que actualmente sigue siendo un modelo ampliamente aceptado [68].

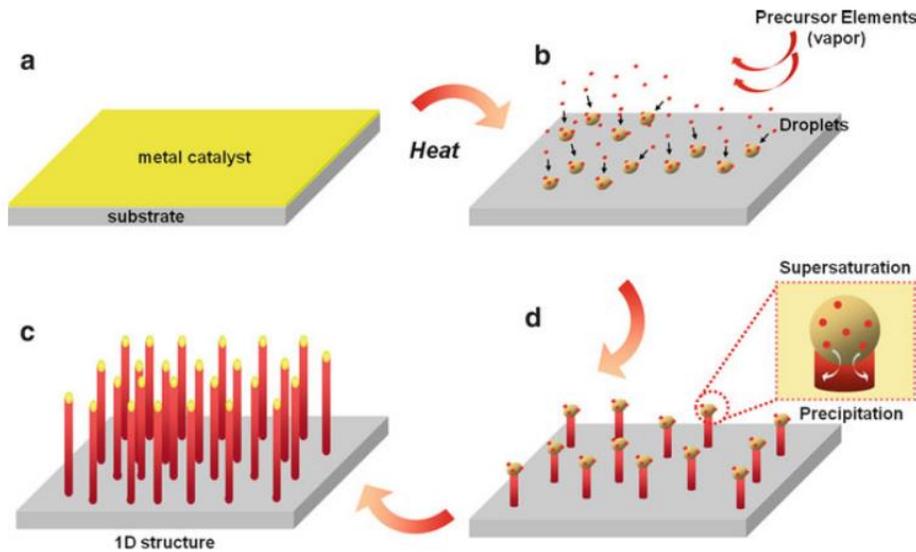


Figura 18. Crecimiento de estructuras unidimensionales por el mecanismo VLS [69].

Básicamente, consiste en un método de depósito químico en fase vapor donde se emplea un metal que acelera la velocidad de reacción (también conocido como catalizador), sin tener que formar parte de ella. En la figura 18 se puede apreciar de manera esquemática el proceso de crecimiento, donde:

- Se deposita una capa delgada del catalizador metálico que, mediante tratamientos térmicos o de plasma da lugar a la formación de nanopartículas.
- Se lleva el sistema hasta la temperatura de crecimiento (que depende fuertemente del metal a emplear) para ello es necesario apoyarse en el diagrama de fases del metal utilizado.
- Al elevar la temperatura, el catalizador forma gotitas de una aleación líquida en la que comenzará a llevarse a cabo un proceso de adsorción de las especies gaseosas.

En este paso, la gota se supersatura; es decir, se genera una solución en la que la concentración real de los componentes es mucho mayor que la concentración en equilibrio.

- d) En cierto punto del proceso, comienza a llevarse a cabo la precipitación del componente en la interfase líquido-sólido. Con la finalidad de llegar a la energía mínima de la aleación y así, comienza el crecimiento del sistema unidimensional y su longitud dependerá del tiempo que se suministren los precursores en fase gaseosa.

3.1.1.1. Elección del catalizador metálico

Para que el mecanismo VLS se lleve a cabo es necesario tener en cuenta las características del catalizador. Es importante que para que un metal pueda actuar como catalizador es necesario que cumpla con los siguientes requisitos:

- 1) Debe formar una solución líquida con el material a crecer.
- 2) El límite de solubilidad del componente del catalizador en la fase líquida debe ser mucho mayor que en la fase sólida, esto es, $K = C_s/C_l < 1$, donde C_s corresponde al límite de solubilidad en la fase sólida y C_l es el límite de solubilidad en la fase líquida. Esta condición logra generar la aleación líquida con una pequeña contaminación en la fase sólida.
- 3) La presión de vapor del catalizador sobre la aleación líquida debe ser pequeña. De lo contrario, este se evaporará y eventualmente desaparecerá en el transcurso del crecimiento.
- 4) Debe ser inerte a las reacciones químicas o de lo contrario una reacción podría privarlo de su función catalítica.
- 5) No debe formar un sólido intermedio o de lo contrario, el sólido intermedio también lo privará de su función catalítica.

3.1.1.2. Oro como catalizador

Una de las opciones más viables de catalizador que ha demostrado la síntesis exitosa de nanoalambres de silicio empleando el mecanismo VLS es el oro. Esto se debe principalmente, a que se ha demostrado que su preparación es relativamente sencilla al evaporarse como una película delgada mediante técnicas como sputtering [70] o como nanopartículas

coloidales que están disponibles a nivel comercial con diámetros que pueden variar entre 2 y 250 nm [71].

Otras ventajas que presenta su uso, son [72]:

- 1) **Disponibilidad.** El oro es ampliamente usado para realizar contactos eléctricos y su preparación es relativamente sencilla, la cual puede ser mediante sistemas de evaporación térmica.
- 2) **No es tóxico.** Esto significa que se necesitan pocos requisitos de seguridad.
- 3) **Alta estabilidad química.** Apenas logra oxidarse en presencia del aire.
- 4) **Eutéctico simple de baja temperatura con solubilidad relativamente alta en silicio.** El punto eutéctico del sistema Au-Si se encuentra a una concentración de 19% de silicio y a una temperatura de 363°C, este valor es mucho menor que la temperatura de fusión del oro o silicio puros lo cual favorece los procesos de fabricación de nanoalambres (véase figura 19).
- 5) **Baja presión de vapor a altas temperaturas.** Esta característica evita una evaporación no deseada de oro.
- 6) **La aleación líquida Au-Si tiene una alta tensión superficial.**

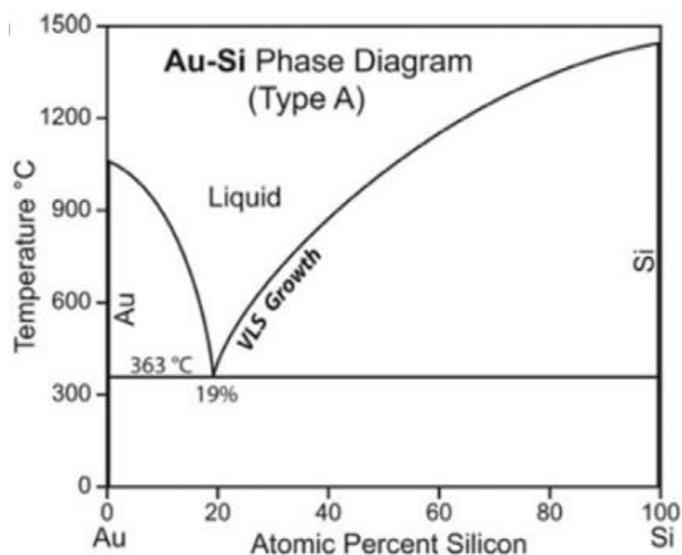


Figura 19. Diagrama de fases del sistema oro-silicio [8].

3.1.1.3. Diagrama de fases Si-Au

Los diagramas de fase son bastante útiles para predecir el funcionamiento del catalizador en el crecimiento de nanoalambres. Esto se debe principalmente, a que los procesos de adsorción, disolución, mezcla, difusión y precipitación en la fase líquida son procesos termodinámicos que trabajan hacia el equilibrio.

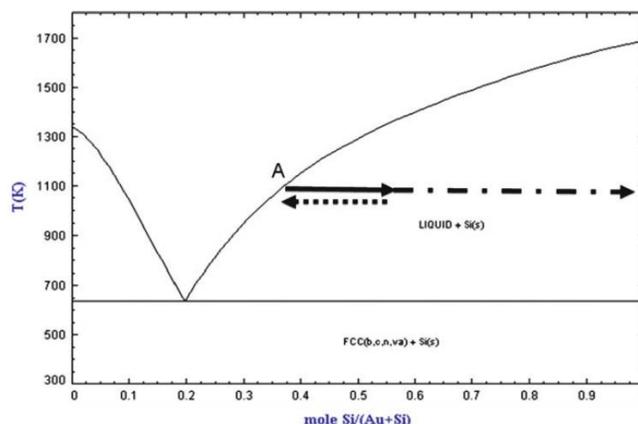


Figura 20. Diagrama de fases del sistema Au-Si con la indicación de la composición de la aleación líquida del catalizador durante el crecimiento de nanoalambres 1D por el mecanismo VLS [69].

A continuación, se detalla con mayor profundidad el proceso de crecimiento empleando el diagrama de fases de la figura 20:

- 1) El diagrama de fases indica que la temperatura mínima de crecimiento del silicio debe de ser mayor a la del punto eutéctico del sistema.
- 2) La composición de la aleación Au-Si por encima del punto eutéctico seguirá la línea del *liquidus* (línea continua) que denota el equilibrio entre la fase sólida y líquida. Por tanto, la composición de la aleación líquida se puede encontrar en la línea *liquidus* (punto A) a una temperatura dada de 1100 K (en el diagrama).
- 3) Es importante considerar que cualquier fluctuación en la temperatura o en la presión de vapor sobre la aleación líquida disuelve más Si que la composición al equilibrio lo que conduce a una condición de sobresaturación. Como resultado de esto, la composición de esta nueva aleación sobresaturada va más allá de la composición al equilibrio, moviéndose así, hacia el lado derecho de la línea del *liquidus* (flecha sólida).
- 4) Este nuevo estado de sobresaturación es termodinámicamente un estado fuera del equilibrio y por tanto inestable, lo que impulsa a la precipitación de la fase sólida de

la aleación líquida sobresaturada hasta que se alcanza de nuevo un estado de equilibrio.

- 5) En este punto, la composición se moverá hacia la izquierda y alcanzará de nuevo la línea de *liquidus* (flecha discontinua). La composición de la fase sólida precipitada corresponde a la del límite de fase, es decir, la composición constará de puro silicio (línea punteada en el esquema).

Mientras tanto, la composición de la aleación va más allá de la composición de equilibrio nuevamente, a medida que el silicio se disuelve del vapor e impulsa el crecimiento adicional de estructuras tipo 1D con la precipitación en las interfases.

Tal y como se describió anteriormente, el oro presenta grandes ventajas para ser empleado como catalizador para el crecimiento de nanoalambres de silicio. Sin embargo, a pesar de sus grandes ventajas se ha demostrado que su uso en la industria electrónica presenta un problema muy serio ya que los átomos de oro pueden contaminar los nanoalambres obtenidos al incorporarse dentro de los mismos, esta incorporación genera defectos profundos en el band gap del silicio lo que ocasiona el aumento en la recombinación de portadores de carga [73].

3.1.1.4. Alternativas de catalizador

En la sección anterior, se describió que a pesar de que el oro ha sido ampliamente utilizado en la síntesis de nanoalambres, su incorporación dentro de las nanoestructuras ocasiona serios problemas en su aplicación dentro de dispositivos electrónicos al comprometer seriamente el tiempo de vida media de los portadores de carga. Pero ¿cómo es que ocurre este proceso? Para responder esta pregunta es necesario hablar del posicionamiento de los niveles generados de la impureza dentro del gap del semiconductor.

Existe una fuerte dependencia entre la máxima tasa de recombinación con la diferencia energética entre el nivel de energía de la impureza y el centro del gap: cuanto más cerca se encuentre el nivel de la impureza del intermedio de la banda, más eficiente será como centro de recombinación. Por tanto, para escoger un buen metal que actúe como catalizador sin comprometer su aplicación en dispositivos electrónicos, se busca un metal que no incorpore impurezas con niveles cercanos a la banda intermedia del gap, los llamados niveles profundos. En cuanto al oro, el problema aumenta debido a que su alta estabilidad química lo convierte en una impureza difícil de eliminar.

De acuerdo con lo reportado en la literatura, se ha logrado la síntesis de nanoalambres basados en silicio empleando los siguientes catalizadores: aluminio [41, 78, 79], hierro [76], indio [81–83], níquel [84, 85], plata [82], platino [82], titanio [87, 88], bismuto [85], cobre [86], zinc [87], telurio [88], rutenio [89], cobalto [90], galio [91], estaño [89–92], plomo [96].

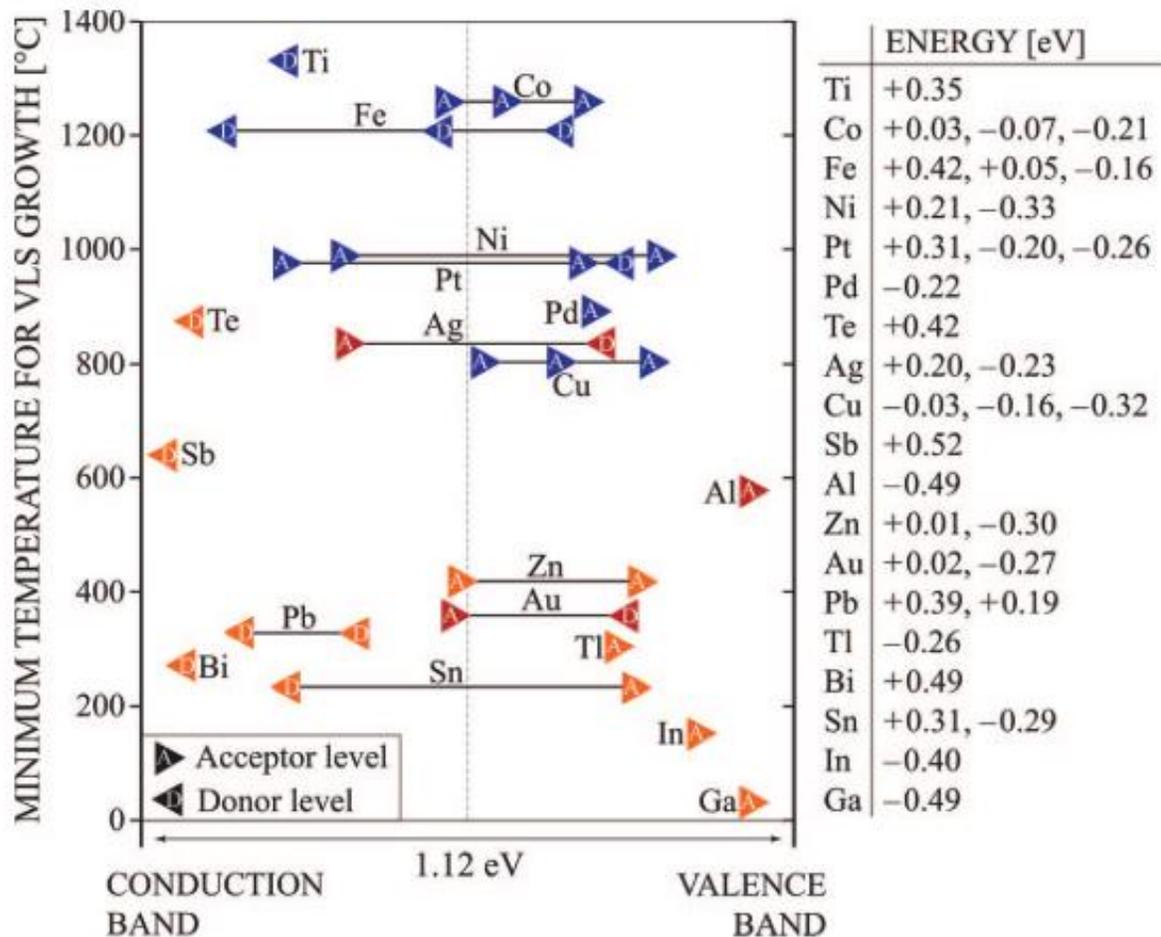


Figura 21. Energías de ionización de varias impurezas en Si (dadas con respecto a la mitad del gap del silicio, suponiendo que es 1.12 eV) en función de la temperatura mínima necesaria para llevar a cabo el crecimiento VLS. En caso de que la impureza presente dos o más niveles, estos se muestran conectados por una línea. El color se refiere a la clasificación descrita en el texto, rojo-Tipo A, naranja-Tipo B, azul-Tipo C [72].

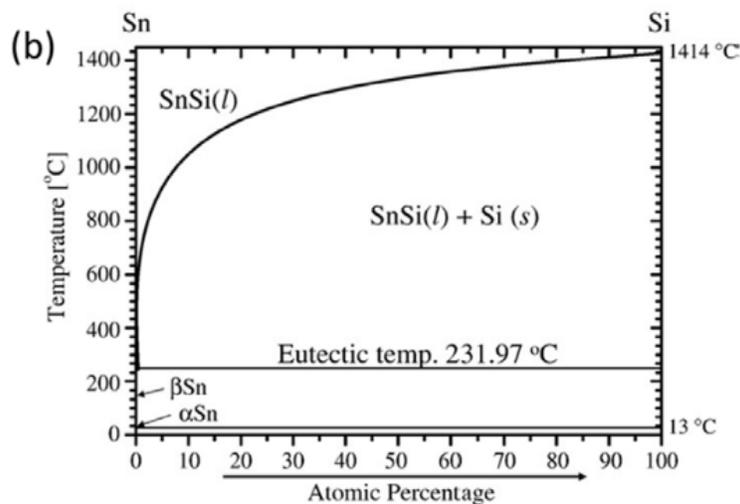
Como se puede observar, existe una amplia variedad de catalizadores que han hecho posible la síntesis de nanoalambres, aunque la calidad de los nanoalambres obtenidos, así como las condiciones de crecimiento difieren entre ellos, existen ciertas similitudes. Esto llevó a realizar una clasificación de los materiales con respecto a las características de sus diagramas de fases.

De acuerdo con Bootsma et al. [97], los catalizadores se pueden clasificar en las siguientes categorías:

- **Tipo A.** Son los metales del tipo oro. Este tipo de metales presentan un punto eutéctico simple, el cual se encuentra en una composición de Si de más de 10% atómico.
- **Tipo B.** Son metales de baja solubilidad en silicio. Su diagrama de fases muestra un punto eutéctico a concentraciones mucho más bajas de silicio (menos de 1% atómico).
- **Tipo C.** Son los metales que forman compuestos siliciuro. Su diagrama de fases indica la presencia de una o más fases de siliciuro y, la temperatura eutéctica más baja es superior a 800°C.

Como se puede observar existe una amplia variedad de materiales que pueden actuar como catalizadores. Sin embargo el presente estudio busca realizar la síntesis de nanoalambres de silicio empleando un metal que pueda sustituir al oro como catalizador y que su uso no implique un problema en la aplicación de estos sistemas en dispositivos electrónicos.

3.1.1.5. Estaño como alternativa de estudio



La búsqueda de nuevos materiales que funjan como catalizadores para llevar a cabo el crecimiento de nanoalambres de silicio llevo a encontrar que el estaño presenta una mayor cantidad de ventajas para ser empleado como catalizador en lugar del oro. A continuación, se citan las ventajas que presenta el estaño:

- 1) **Bajo costo.** Comparado con el oro, el estaño es un metal mucho más barato y su obtención es relativamente sencilla.
- 2) **Alta abundancia.** Es un metal que se encuentra en forma de óxido de estaño en la superficie de la corteza terrestre, con una abundancia relativa del 0.004%. Sin embargo, México es considerado uno de los países que produce grandes cantidades de estaño, produciéndose mundialmente 220,000 toneladas de este metal al año.
- 3) **Punto eutéctico bajo (232°C).** Esto conlleva a una síntesis más sencilla (véase figura 22).
- 4) **Ausencia de niveles profundos.** Al no presentar estos niveles dentro del gap del silicio, no se afecta el tiempo de vida media de los portadores de carga.
- 5) **Fácil eliminación.** Se puede eliminar fácilmente después de la síntesis de los nanoalambres mediante la siguiente reacción: $\text{Sn} + \text{H}_2 \rightarrow \text{SnH}_x$.
- 6) **Baja solubilidad del silicio en estaño.**

3.1.2. Mecanismo VSS

En este mecanismo, la gota que se emplea como centro catalítico permanece sólida durante el crecimiento, lo que resulta en un crecimiento más lento del material. Uno de los aspectos importantes a considerar en estos mecanismos, es que el crecimiento puede llevarse a cabo con o sin la ayuda de la partícula metálica.

A continuación, se citan las ventajas al emplear este mecanismo de crecimiento [54]:

1. Debido a que la partícula metálica permanece sólida durante el crecimiento, es posible que evitar los problemas asociados con la aleación líquida que se genera en los procesos VLS, lo cual permite el control a nivel atómico de la composición de los nanomateriales formados.
2. El ángulo de contacto sólido-líquido permanece casi estable y fijo durante el crecimiento. Se ha demostrado experimental, que durante el crecimiento VLS la gota de la aleación sufre fluctuaciones morfológicas y, por tanto, el ángulo de contacto sólido-líquido varía hasta 20° . Sin embargo, un ángulo de contacto sólido-líquido que no varía durante el crecimiento minimiza sustancialmente los cambios de fase de material (esto se corroboró con las observaciones de que los nanoalambres desarrollados con VSS se encuentran libres de defectos planos y cambios de fase).

3. Probablemente, debido a que se requiere menor temperatura de crecimiento, los nanoalambres producidos mediante este mecanismo exhiben distribuciones de diámetros más uniformes, mejor control de la orientación, mayor pureza e interfaces más abruptas. Estas características no se logran encontrar con facilidad en los mecanismos VLS, por lo que este tipo de mecanismos ofrece una mejora en el crecimiento de los nanomateriales.

4. Con la gota del catalizador en estado sólido, este mecanismo evita que los átomos del catalizador se incorporen en los nanoalambres y, por tanto, crear niveles profundos de impurezas.

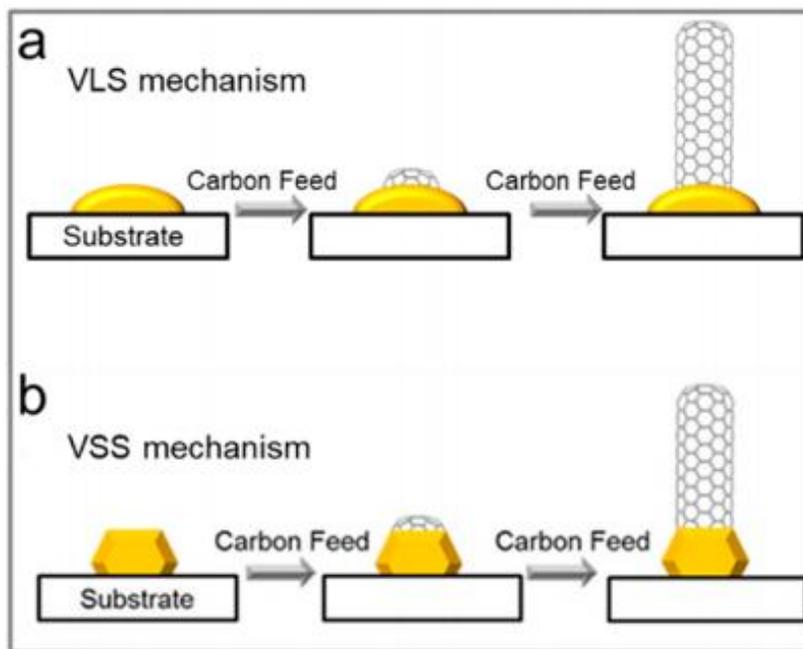


Figura 23. Esquema para el crecimiento de nanotubos de carbono empleando los dos mecanismos a) VLS y, b) VSS [98]

Por tanto, uno de los puntos más importantes en los mecanismos en fase vapor es la temperatura de crecimiento a la que es necesario llevar al sistema para tener la aleación líquida del catalizador (en el caso del mecanismo VLS) o mantener la gota sólida (en el caso del mecanismo VSS). Muchos de los procesos que ocurren a altas temperatura como las técnicas de depósito químico en fase vapor (CVD), epitaxia de haces moleculares, ablación láser y reducción carbotérmica, generalmente se combinan con el mecanismo VLS.

De acuerdo con lo reportado por V. Schmidt et al. es difícil juzgar cuál de los dos mecanismos prevalece durante el crecimiento de los nanoalambres y, mediante algunas técnicas de caracterización in-situ, se ha determinado que el mecanismo VLS se lleva a cabo cuando el radio R de la gota del catalizador excede el radio r del nanoalambre, de acuerdo con la ecuación 1 [99].

$$R = r \sqrt{\frac{1}{(1 - (\sigma_{ls}/\sigma_l)^2)}} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

R = radio de la gota del catalizador.

r = radio del nanoalambre.

σ_l = tensión superficial del catalizador líquido.

σ_{ls} = tensión interfacial de entre el metal líquido y la superficie sólida.

3.1.3. Mecanismo SLS

Este tipo de mecanismos se ha empleado para el crecimiento de nanoalambres del tipo X_mY_n . La característica particular que presenta este mecanismo es que no es necesario suministrar ninguna especie precursora (R_s) en fase vapor o en fase líquida. En cambio, el sustrato con composición X_mY_n sirve como fuente precursora para llevar a cabo el crecimiento de los nanoalambres [54].

Para realizar este proceso, se utiliza una película delgada metálica (por ejemplo, una que presente bajo punto de fusión), generalmente entre 40 y 50 nm de espesor. Esta película se deposita sobre el sustrato durante la etapa de pre-nucleación del crecimiento de los nanoalambres (véase figura 24).

De acuerdo con lo reportado en la literatura, los nanoalambres X_mY_n crecen sobre este sustrato en condiciones de alto vacío y, a una temperatura de $T=T_{sls}$. Esta temperatura se establece de tal manera que sea lo suficientemente alta para satisfacer las siguientes condiciones [54]:

1. La fragmentación de la película metálica en nanopartículas durante el calentamiento a una temperatura de $T=T_{sls}$.

- La composición de las especies RL de las nanopartículas que se convierten en aleación (RL = partículas + X + Y) o (RL = Partículas + X), debido a la difusión de las especies X y Y o, simplemente de X sobre la superficie de la nanopartícula metálica (si la especie Y es volátil).

Es importante considerar que la especie denominada como RL también puede contener contaminantes presentes en la cámara de crecimiento. Si la especie RL es eutéctica, ésta será una gota. De lo contrario, será una solución sólida.

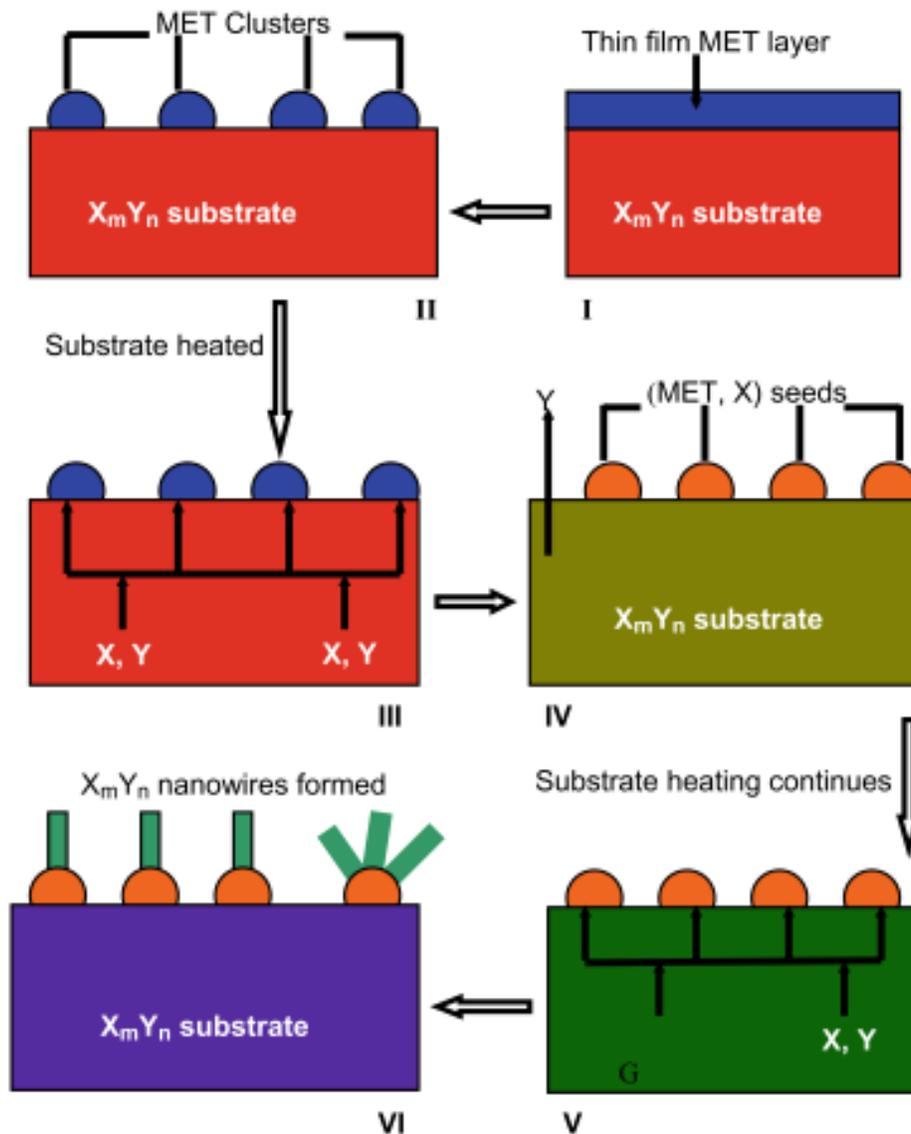
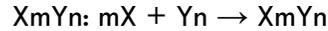


Figura 24. Diagrama esquemático para el crecimiento de nanoalambres empleando el mecanismo SLS [54].

A continuación, se describe los factores de los cuales depende el crecimiento de nanoalambres mediante el mecanismo SLS [54]:

- 4) La difusión dependiente de la temperatura de las especies X y Y sobre la superficie de la nanopartícula es comparable. Esta superficie presenta una aleación de composición RL creada durante la etapa de pre-nucleación. Esto permite que las especies (X y Y) estén muy próximas y reaccionen para formar moléculas:



dentro de la aleación de la especie RL.

- 5) La difusión sensible al tiempo de las especies (X y Y) sobre la superficie de la nanopartícula de la aleación requiere gradientes de concentración óptimos y fuerzas motrices de las especies. Estos dos parámetros permiten que las especies se muevan hacia el frente de crecimiento desde el interior del sustrato hasta la superficie del sustrato (ver Figura 16) incluso contra la gravedad.
- 6) Con la temperatura eutéctica relativamente baja, la temperatura de crecimiento T_{sls} no es la requerida para que se funda, es decir, la temperatura T_{sls} debe ser comparable a la temperatura eutéctica (TE). Por otro lado, la fracción molar X en la aleación puede ser más baja, lo que provoca que las especies RL de la superficie i) se fundan (o semifundan) debido al efecto de la temperatura eutéctica ($T_{sls}=TE$) o ii) las especies que se encuentran desordenadas o exhiben límites de grano, agujeros, montículos, etc., son eventualmente sobresaturadas en la interfase líquido/sólido a una temperatura $T_{sls} \neq TE$.

De manera resumida, el proceso consta de los siguientes pasos:

- i) La formación de la especie $RL \equiv$ (partícula metálica, X) en la superficie de las nanopartículas;
- ii) la difusión de las especies $RS \equiv X$ y $RS \equiv Y$ en la especie RL de las nanopartículas;
- iii) la reacción de las especies $RS \equiv X$ y $RS \equiv Y$ que conduce a la formación de moléculas $X_m Y_n$ en las especies RL de la nanopartícula;
- iv) la sobresaturación de las moléculas $X_m Y_n$ en la interfaz líquido/sólido; y
- v) la cristalización por nucleación y el crecimiento de nanoalambres $X_m Y_n$ en la superficie de la nanopartícula.

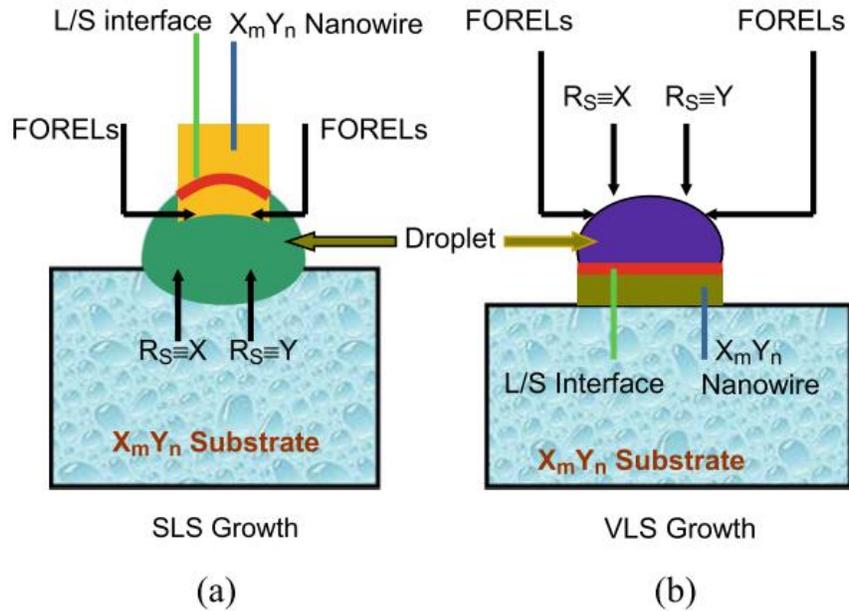


Figura 25. Comparación esquemática de crecimiento de nanoalambres vía a) SLS y, b) VLS. Los elementos extraños (contaminantes, incluido el oxígeno) se han denominado FOREL, y la interfaz líquido / sólido (L / S) está representada por una línea roja gruesa entre la gota y el nanoalambre. La interfaz L / S está en la punta de la gota en el proceso SLS, pero en la base de la gota en el proceso VLS. El nanoalambre crece en la punta de la gota en el proceso SLS, pero en la base de la gota en el proceso VLS [54].

3.2. SÍNTESIS DE NANOALAMBRES MEDIANTE VLS/CVD

Como se mencionó en la sección 2.1.1. del presente capítulo, existe una amplia variedad de técnicas que son combinadas con el mecanismo VLS para llevar a cabo la síntesis de nanoalambres de silicio. Sin embargo, una de las técnicas más discutidas es la de depósito químico en fase vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD por sus siglas en inglés).

La técnica CVD generalmente es empleada para llevar a cabo el depósito de películas delgadas, consiste en la inyección de especies gaseosas dentro de una cámara (denominada reactor) sobre un sustrato que se calienta a alta temperatura y, mediante algún mecanismo de activación, se inicia un proceso de reacciones químicas que llevan a la formación de la película sobre el sustrato (véase figura 26). Una de las ventajas que presenta este tipo de técnicas es el empleo de diferentes sustratos lo cual potencia su uso a nivel industrial.

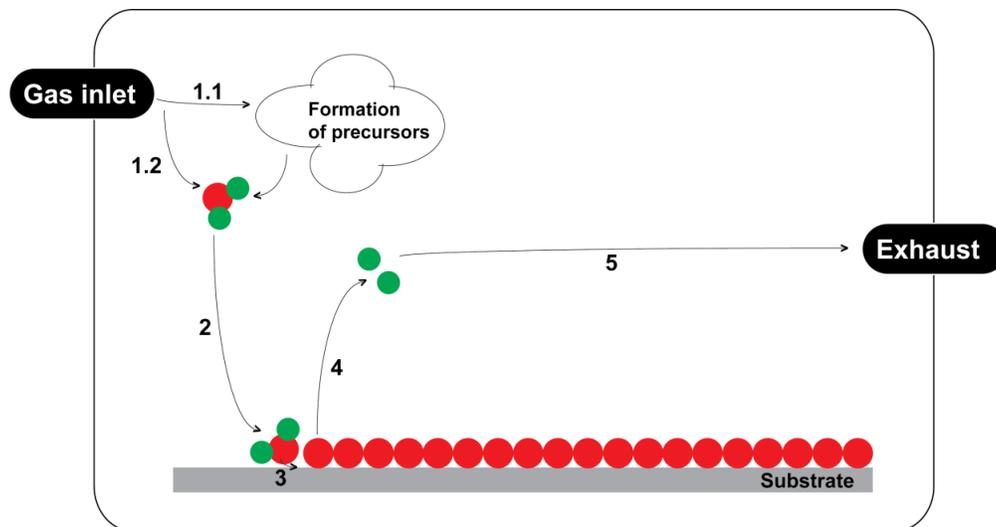


Figura 26. Esquema del proceso CVD [100].

Como se puede observar, el mecanismo de formación para una película delgada durante un proceso CVD se asemeja al proceso requerido para crecer nanoalambres de silicio pero se puede encontrar la diferencia en el paso 3 de la figura 22, donde la formación de las nanoestructuras se lleva a cabo empleando el mecanismo VLS mediante el empleo del catalizador metálico.

Las ventajas que presenta el crecimiento de nanoalambres mediante las técnicas CVD son [14]:

- 1) Se puede controlar la longitud y el diámetro del crecimiento de los nanoalambres.
- 2) Ofrece la oportunidad de realizar un dopaje bien controlado mediante el empleo intencional del precursor del dopaje al mismo tiempo que el gas precursor de silicio, lo que se denomina “proceso de dopaje in situ”, y no se necesita un paso adicional para realizar este proceso.

Sin embargo, también presenta las siguientes desventajas [14]:

- 1) Los nanoalambres de silicio exhiben una cierta variación de la dirección de crecimiento.
- 2) Los gases precursores, los gases de dopaje y los productos de reacción son a menudo tóxicos y explosivos, lo que requiere una estricta consideración de seguridad.

De acuerdo con lo reportado en la literatura, uno de los puntos más importantes a considerar en este tipo de procesos es la temperatura a la que es necesaria llevar el sistema para tener

la aleación líquida del catalizador. Dentro de las variantes CVD, existen técnicas que han demostrado la síntesis exitosa de nanoalambres de silicio como: HWCVD [37], catCVD con reactor de pared fría [101], APCVD [102], entre otras. Sin embargo, la técnica de PECVD ofrece la ventaja de llevar a cabo la síntesis disminuyendo la temperatura del sistema gracias al empleo de un plasma, en la siguiente sección se detallará más sobre esta técnica.

3.3. SÍNTESIS DE NANOALAMBRES MEDIANTE PECVD

En la sección anterior, se plantearon las diferentes alternativas de técnicas tipo CVD que se han empleado para realizar la síntesis de nanoalambres de silicio. A continuación, se muestran las ventajas empleando específicamente la técnica PECVD para la obtención de las nanoestructuras:

- 1) La temperatura necesaria para la descomposición de los precursores gaseosos dentro de un sistema CVD oscila entre los 600 y 1100 °C. Sin embargo, gracias a la presencia del plasma en la técnica PECVD, la mezcla de los gases precursores se disocia por el impacto de los electrones, por lo que no se requiere ningún efecto catalítico. Esto tiene como consecuencia, el aumento en la tasa de crecimiento del nanoalambre sin afectar la cristalinidad del sistema [103].
- 2) Dado a que disminuye la temperatura de crecimiento de los nanoalambres, es posible emplear una amplia variedad de sustratos como: vidrio [104] o flexibles [78], lo cual facilita su uso a nivel industrial.

Sin embargo, uno de los inconvenientes que presenta la técnica es que es un proceso de no equilibrio, por lo que la cinética de crecimiento de los nanoalambres puede ser muy diferente de lo reportado convencionalmente para los sistemas sintetizados por el mecanismo VLS, logrando generar fases amorfas, cristalinas o combinadas, así como diferentes geometrías de los nanoalambres [105].

3.3.1. Síntesis empleando estaño en sistema PECVD

Actualmente existe una amplia variedad de trabajos que reportan la síntesis controlada de nanoalambres de silicio. Sin embargo, en la sección 2.1.1. del presente capítulo, se discutió que a pesar de que el oro es un elemento que ha demostrado la síntesis exitosa de nanoalambres también causa problemas cuando se emplean estas estructuras en la

fabricación de dispositivos electrónicos y, una de las opciones más prometedoras para sustituir al oro como catalizador es el estaño.

En los últimos años, se ha llevado a cabo el estudio exhaustivo del crecimiento de SiNW's empleando estaño como catalizador, algunos de los trabajos reportados emplean el estaño proveniente del óxido de estaño (SnO_2) [106], estaño evaporado térmicamente [107] y estaño depositado por sputtering [93].

A continuación, se presentan algunos de los resultados obtenidos empleando los diferentes métodos de depósito de estaño.

3.3.1.1. Estaño partiendo de óxido de estaño

El trabajo de Yu et al. reportan un proceso *in-situ* para crecer nanoalambres de silicio directamente sobre sustratos de óxido de estaño/*Corning glas* (como se ve en la figura 27) empleando la técnica de PECVD. De manera resumida: reportan que el tamaño, densidad, morfología y composición de los nanoalambres obtenidos, se pueden ajustar controlando la temperatura del sustrato y la dilución del hidrógeno. Además, mencionan que es posible controlar el contenido de estaño presente en las nanoestructuras.

Por otro lado, resaltan que se puede obtener una mejora en los procesos de absorción de la luz, gracias a la generación de nanoalambres rectos, largos y afilados debido a los fuertes efectos de captura de luz y propiedades antirreflejantes, propiedades que son muy importantes en la generación de dispositivos fotovoltaicos.

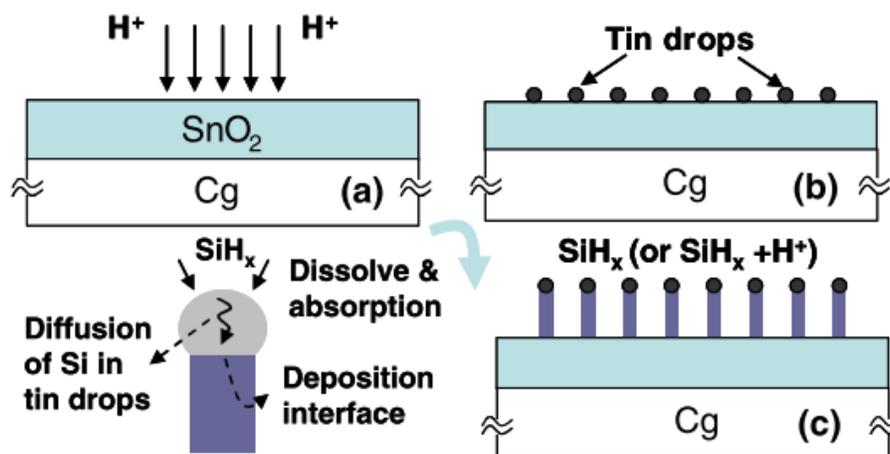


Figura 27. Diseño del experimento propuesto por el grupo de Yu et al [106].

De acuerdo con lo reportado, Yu et al. variaron los siguientes parámetros:

a) Temperatura del sustrato y dilución de silano.

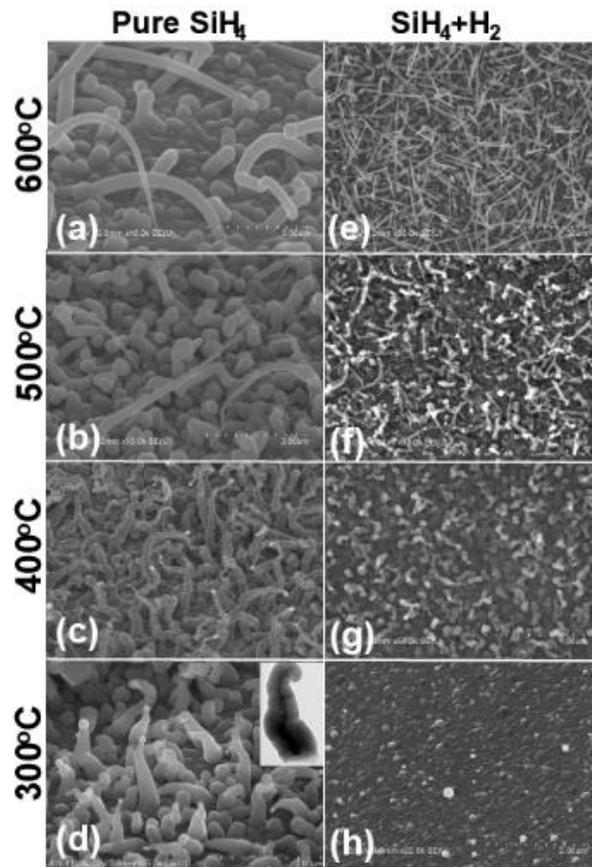


Figura 28. Imágenes de SEM del crecimiento de nanoalambres en el rango de temperatura de 300-600°C. Del lado derecho se encuentran los nanoalambres depositados con 60 min de SiH₄, y del lado izquierdo depositados con una mezcla de SiH₄ + H₂ durante 15 minutos [106].

En la figura 28 se pueden observar las imágenes de SEM que demuestran la formación exitosa de nanoalambres de silicio. De manera general se aprecia que bajo condiciones de baja temperatura de crecimiento los nanoalambres que se formaron son cortos y curvos, mientras que, con condiciones de alta temperatura (por encima de 500°C) los nanoalambres generados son largos y rectos. Así mismo, con la intención de demostrar la naturaleza cristalina de los nanoalambres generados, realizaron la caracterización por medio de la técnica de HRTEM en la cual determinaron que las estructuras generadas para ambos casos presentan una estructura del tipo *core-shell* (véase la figura 29).

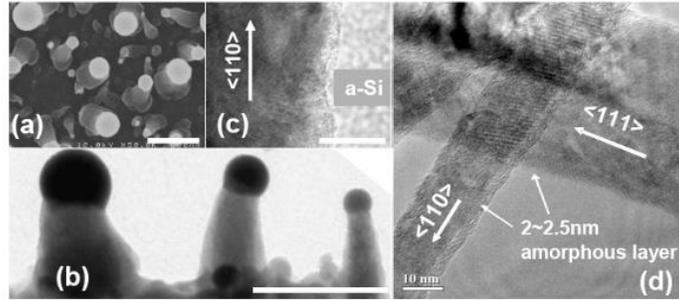


Figura 29. a) vista superior de los nanoalambres obtenidos con 300°C y un plasma de SiH₄ puro por 15 minutos, b) vista lateral de los nanoalambres, c) HRTEM del núcleo cristalino de un nanoalambre y su cubierta de silicio amorfo y d) HRTEM de los nanoalambres crecidos con 600°C con un plasma de SiH₄ y H₂ por 15 minutos [106].

Como se aprecia en la figura 29, en el caso de los SiNW's formados con un plasma de SiH₄ puro, presentan núcleo de silicio cristalino en la dirección <100> con un diámetro de 20 nm rodeado por una capa de silicio amorfo con un diámetro de 50 nm, aproximadamente. En el caso de las nanoestructuras generadas con una mezcla de SiH₄ y H₂ se encontró que los nanoalambres crecieron con núcleos de silicio cristalino en las direcciones <100> y <111> y un diámetro promedio de 20 nm, sin embargo la cubierta de silicio amorfo generada en estos casos fue más pequeña, entre 2 y 2.5 nm de espesor, aproximadamente.

Como conclusión del estudio de la variación de estos dos parámetros combinados, se puede decir que la dilución de hidrógeno conlleva a dos efectos importantes:

1. El crecimiento de una pared lateral de silicio amorfo es suprimido por el efecto del ataque del plasma de H₂ y los nanoalambres se vuelven más rectos conforme más alta es la temperatura de crecimiento, y
2. La densidad de nanoalambres largos y rectos aumenta considerablemente.

La caracterización cristalina mediante estudios de rayos X revelaron dos observaciones importantes:

1. **SiNW's curvos.** En este caso se observó un ligero aumento en el parámetro de red cristalino, el cual pudo ser ocasionado por los defectos de la red debida a la flexión de las nanoestructuras o a la incorporación de átomos de estaño dentro de la red cristalina como defecto sustitucional ocasionada durante el crecimiento

por el mecanismo VLS, ya que de acuerdo con lo reportado en la literatura la constante de red del estaño es 19.5% más grande que la del silicio [108].

2. **SiNW's rectos.** El parámetro de red para estos casos no presenta variación alguna. Esto puede deberse a que al ser el crecimiento más recto no se presentan defectos en la red cristalina o en este caso, la aleación de Si-Sn es inestable y tiende a precipitarse desde el núcleo del silicio cristalino a $T > 400-500^{\circ}\text{C}$, por lo que se puede incorporar una cantidad muy pequeña de estaño en el núcleo del nanowire cuando la temperatura es mayor que 400°C .

b) Tiempo de depósito

En la figura 30 se pueden observar los resultados obtenidos de la variación de este parámetro. La figura 30a-c muestran que las alturas de los nanowires obtenidos oscilan entre 0.8-1.1, 2.5-3 y 5.5-7 μm , respectivamente.

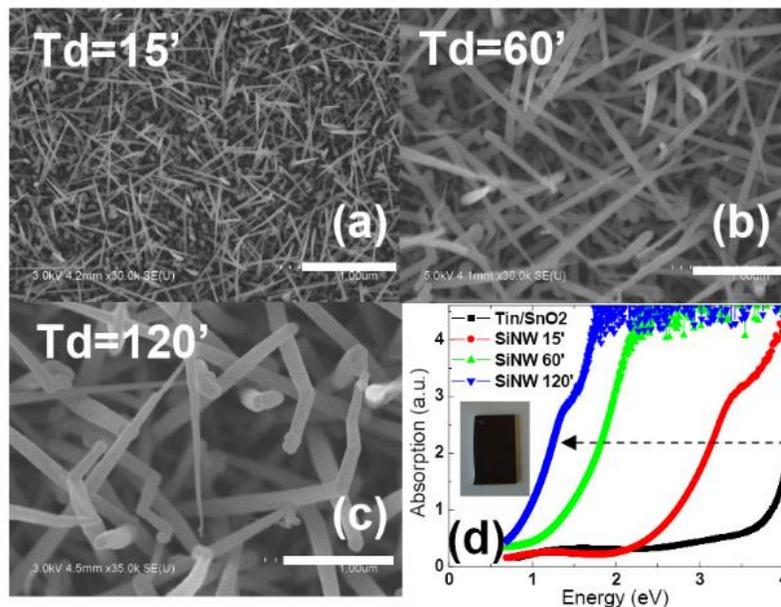


Figura 30. (a)-(c) Efecto del tiempo de depósito en la morfología de los nanowires crecidos a 600°C con un plasma de $\text{SiH}_4\text{-H}_2$, (d) espectro de absorción de las muestras de los incisos anteriores, así como la referencia Sn/SnO₂. El recuadro incrustado en esta figura muestra una imagen de la muestra con SiNW con un tiempo de crecimiento de 120 min, tenga en cuenta que el color negro, indica una fuerte absorción de la luz [106].

Del espectro de absorción de la figura 30, se aprecia que conforme aumentan los tiempos de depósito el borde la absorción se desplaza de manera constante hacia abajo

alrededor de ~ 1.1 eV, de acuerdo con la absorción del núcleo cristalino de los SiNW's. Para explicar este comportamiento, emplearon la aproximación de medios efectivos [109], la estructura mixta (aire/SiNW) puede verse como una capa que cambia gradualmente de índice de refracción ($n=1$ para el aire a $n=3.4$ para el Si) y por tanto como un buen material antirreflejante para una amplia gama espectral de luz incidente.

3.3.1.2. Estaño depositado por evaporación térmica

El grupo de J. Tang et al. [93] reporta como propuesta el crecimiento paso a paso de nanoalambres de silicio empleando una película de estaño evaporado de 1 nm de espesor, aproximadamente. En su trabajo demuestran la evidencia directa de la fusión de gotitas del catalizador de estaño y la formación de nanoalambres desde los primeros 10 segundos de crecimiento (véase figura 31b). Así mismo, reportan que la densidad de las nanopartículas de Sn disminuye considerablemente después de solo 10 segundos de crecimiento y que conforme aumenta el tiempo de crecimiento la densidad de los nanoalambres generados disminuye cambiando la morfología de cilíndrica a cónica, luego se doblan y terminan con una estructura cónica invertida.

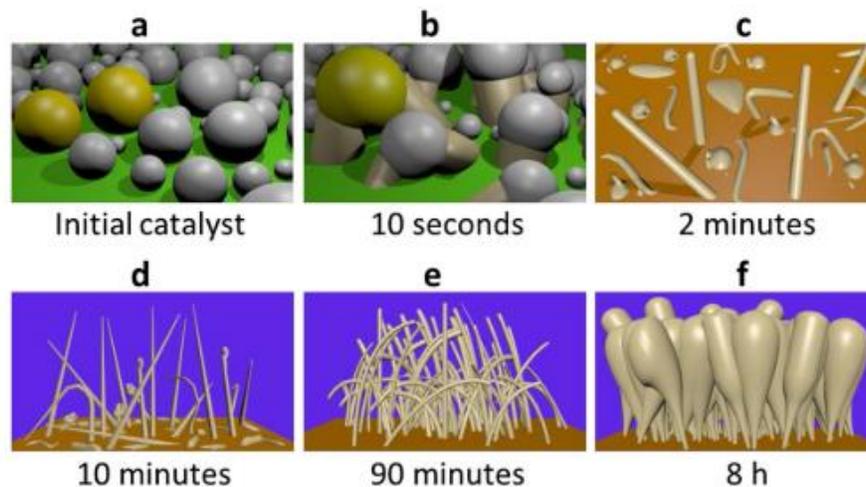


Figura 31. Ilustraciones 3D de los diferentes nanoalambres que se obtuvieron variando el tiempo de crecimiento [93].

Derivado de esta modificación en la morfología se observó un cambio en la estructura cristalina pasando de (i) monocristalino a (ii) núcleo monocristalino/cubierta cristalina con defectos y luego a (iii) núcleo monocristalino/cubierta con mezcla de silicio cristalino y silicio amorfo.

De manera más detallada, explican que en su trabajo analizaron el proceso de crecimiento desde la catálisis hasta la obtención de las nanoestructuras (proceso que duró más de 8 horas) y se apoyaron de la técnica de SEM para llevar a cabo el estudio. De acuerdo con lo reportado, se puede explicar el mecanismo en 4 etapas:

1) Evolución de las gotas del catalizador y pasos iniciales de crecimiento

En la figura 32 se puede observar la evolución del tratamiento de plasma sobre la película de estaño depositada, dicho tratamiento provocó la formación de nanogotas de estaño con diámetros que oscilan entre 1 y 13 nm. Se observó que después de un tratamiento térmico de 400°C las gotitas más pequeñas que se encuentran próximas entre ellas se pueden fusionar lo que ocasiona que la densidad de partículas disminuya y aumente el diámetro promedio, pasando de 5.5 a 6.3 nm (véase la elipse marcada en la figura 32^a y 32^b).

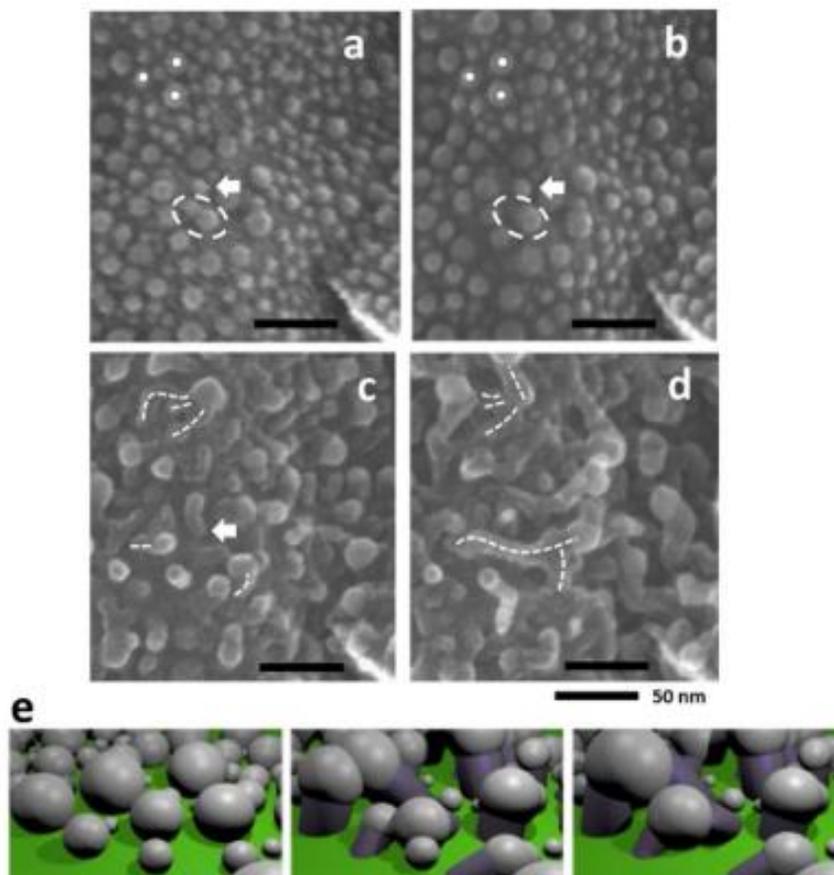


Figura 32. Imágenes de SEM que presenta el ataque de plasma a diferentes tiempos a) 1 nm de Sn, b) después de 2 min de plasma de H₂ a 200°C con 2 min de tratamiento térmico a 400°C [93].

De acuerdo con lo reportado en la literatura, cuando se emplea Au o Cu como catalizadores se requiere de un tiempo de incubación para el crecimiento de los nanoalambres. Sin embargo, Tang et al. demostraron que cuando se emplea Sn como catalizador el crecimiento de los nanoalambres puede iniciar en 10 segundos, esto se puede deber a la baja solubilidad del Si en Sn [110].

En la figura 32e se presenta un modelo 3D del crecimiento que ilustra cómo las gotitas de Sn se juntan y se fusionan durante la etapa inicial del crecimiento de los nanoalambres. Las gotitas que se aprecian en la figura 32^a pueden catalizar un NW sin fusionarse con otras gotitas y crecer tal cual lo muestra la figura 32c.

Un aspecto importante que destacar en esta etapa es que no se observaron nanoalambres o nanogotas con diámetros menores a 5 nm. Esto puede deberse a la baja solubilidad del Si en Sn (como se mencionó anteriormente), cuando el diámetro de una gota es de 5 nm el número de átomos en su interior es inferior a 2500, por otro lado, la solubilidad del Si en Sn a 400°C es mucho menor del 0.25% [110], por lo tanto, el número de átomos de Si que se pueden disolver dentro de una gota de Sn de este tipo es menos de 6, es decir, la mayoría de las gotas pequeñas que se ven en la figura 32b no catalizan un NW porque no tienen un solo átomo de Si disuelto en ellos. Por lo tanto, las opciones para las gotas más pequeñas son fusionarse con otras gotas o ser enterradas.

Después de la coalescencia, el NW puede continuar su crecimiento (véase figura 32d) donde las gotitas de Sn pueden seguir coalesciendo entre 10 y 40 segundos, tal y como se observa en la figura 32c y 32d donde dos NW's se fusionan debido al crecimiento.

2) Formación de nanoalambres derechos

En la figura 33 se presenta el crecimiento de los nanoalambres con una duración de 2 minutos, se observa claramente la presencia de nanoalambres largos y rectos (figura 33a, b).

La densidad de NW's formados es mucho menor que la densidad de las nanogotas de la etapa anterior. Esto se debe principalmente a que una gran cantidad de gotas producen nanoestructuras de forma irregular en lugar de nanoalambres. La formación de estos objetos se puede deber a la degradación del crecimiento anisotrópico por la formación continua de defectos cristalinos.

En esta etapa explican que el tamaño de la gota del catalizador es esencial para poder comprender el comportamiento del catalizador durante todo el proceso de crecimiento, debido a que observaron que en la punta de los nanoalambres formados el diámetro suele ser de 10 nm y no observaron NW's con puntas superiores a 20 nm.

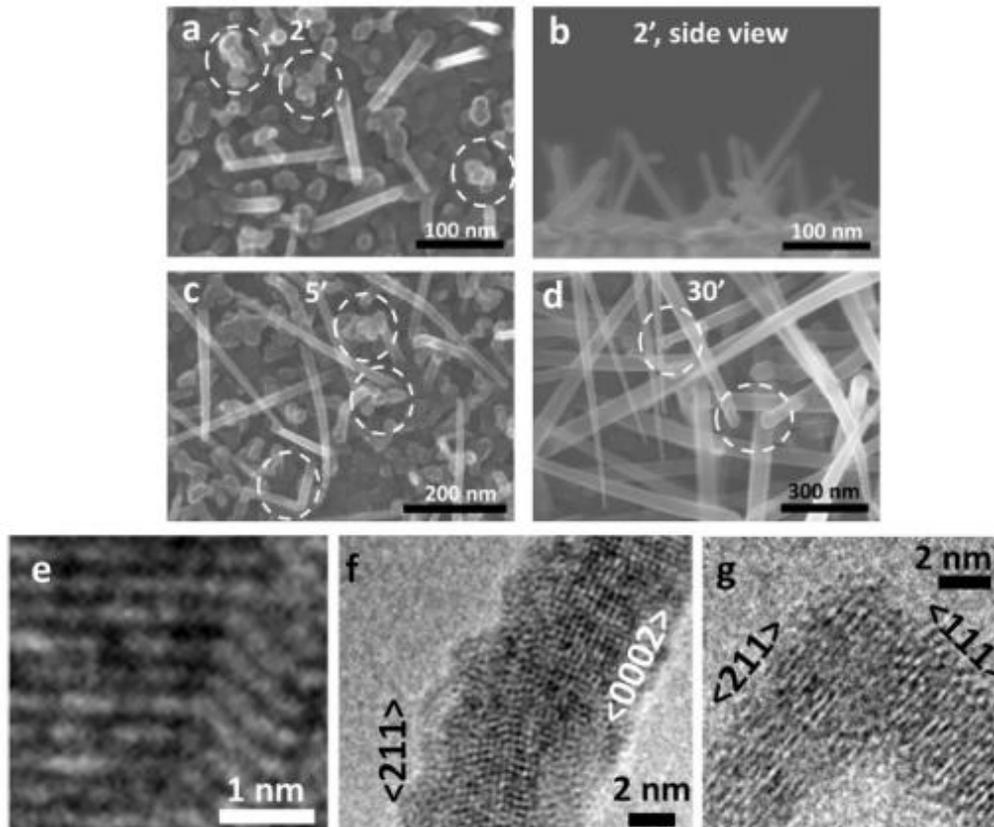


Figura 33. Imágenes SEM de NW's a diferentes tiempos de crecimiento a) 2 min, b) 2 min con vista lateral, c) 5 min, d) 30 min, e-f) imágenes en alta resolución que muestran e) TWINNING, f) cambio de estructura cristalina de Si cúbico a Si hexagonal y g) cambio de dirección de crecimiento de $\langle 111 \rangle$ a $\langle 211 \rangle$ [93].

Para intentar comprender este punto, se apoyaron en la teoría de que durante el crecimiento de los nanoalambres se genera una humectación en las paredes laterales por el catalizador [111]. De acuerdo con lo reportado en la literatura, si este fenómeno ocurre en el presente caso, la longitud máxima de la capa de humectación se puede estimar mediante la siguiente ecuación:

$$L = 2r^2/3cn$$

Donde r es el radio de NW en la base, c es el espesor de una monocapa del catalizador (c^3 es el volumen atómico del catalizador) y n es el número de capas de catalizador en la pared lateral.

3) Crecimiento de nanoalambres

A medida que se aumenta el tiempo de crecimiento de los nanoalambres, se observó que no todos los NW's continúan su crecimiento a lo largo de la dirección axial. Se observó una cantidad significativa de retorcimiento a los 5 minutos de crecimiento, como se observa en la figura 33c. Esto se debe principalmente a los defectos cristalinos (como torcimiento y cambio de fase cristalina, véase figuras 33e y 33f). También se observó un cambio en la dirección de crecimiento (como lo indica la figura 33g) sin introducir defectos cristalinos. Este tipo de cambios puede ocasionar que los NW's crezcan hacia el sustrato u otras direcciones para las que es difícil que los NW sigan creciendo.

En la figura 33d se observa la formación de nanoalambres con 30 min de crecimiento, en esta imagen se aprecia la formación de una especie de “bosque” de nanoalambres donde algunos NW's quedan sombreados por otros NW's que se generan encima de ellos. Este efecto de “sombreado” genera dos efectos:

- i. Durante el crecimiento, es difícil que los radicales SiH_x alcancen a los NW's ocultos.
- ii. Estos NW's ya no son observables.

Durante esta etapa, también se observó que algunos NW's presentaron puntas con diámetros de varias decenas de nanómetros, en contraste con el crecimiento de NW's con duración de 2 min. El aumento del diámetro se puede explicar por el depósito de silicio amorfo hidrogenado ($\alpha\text{-Si:H}$) en la punta del NW cuando no existe catalizador en ella o no hay suficiente cantidad de Sn para catalizar continuamente el crecimiento.

4) Fin del crecimiento axial de los nanoalambres seguida por un recubrimiento de silicio amorfo

En la figura 34 se observa que los NW's que fueron crecidos entre 30 y 90 minutos finalmente se quedaron sin catalizador, como consecuencia de esto, solo existe un recubrimiento adicional de $\alpha\text{-Si:H}$ si aumenta el tiempo de crecimiento (véase figura

34c). En las imágenes de SEM obtenidas de la vista lateral, se observa claramente que los NW's se tocan entre sí y la mayoría de ellos se fusionan.

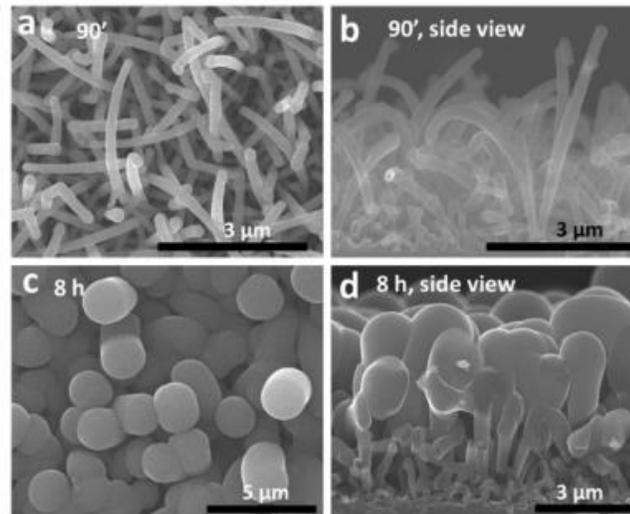


Figura 34. Imágenes de SEM del crecimiento de NW's a) 90 min, b) 90 min, vista lateral, c) 8 h y d) 8 h, vista lateral [93].

3.3.1.3. Estaño depositado por sputtering

El grupo de Misra et al. [107] estudió la evolución temporal del crecimiento de nanoalambres de silicio catalizado por estaño, en su trabajo sugieren que durante la fase inicial del crecimiento se genera una capa ultrafina del metal que humedece las paredes laterales de los NW's, esta capa permite que los átomos de silicio adyacentes se puedan difundir hacia la parte superior de las nanoestructuras y, por lo tanto, mejorar el crecimiento axial mientras que el crecimiento radial es suprimido. Más adelante, esta capa humectante puede ayudar al crecimiento incluso cuando las gotas de estaño se agotan desde la parte superior. Finalmente, proponen que este fenómeno puede ser válido para todo el crecimiento VLS de los SiNW's.

En la figura 35 se puede observar el crecimiento de los NW's variando el tiempo de depósito, se aprecia que después de 12 min de crecimiento se logró la obtención de nanoalambres cortos y rectos con gotitas de Sn en la punta, el aumentar el tiempo de crecimiento a 20 min, ocasionó la formación de nanoalambres con una base más gruesa y una punta más afilada (véase figura 35d), este proceso fue acompañado de una reducción significativa de las gotas de estaño.

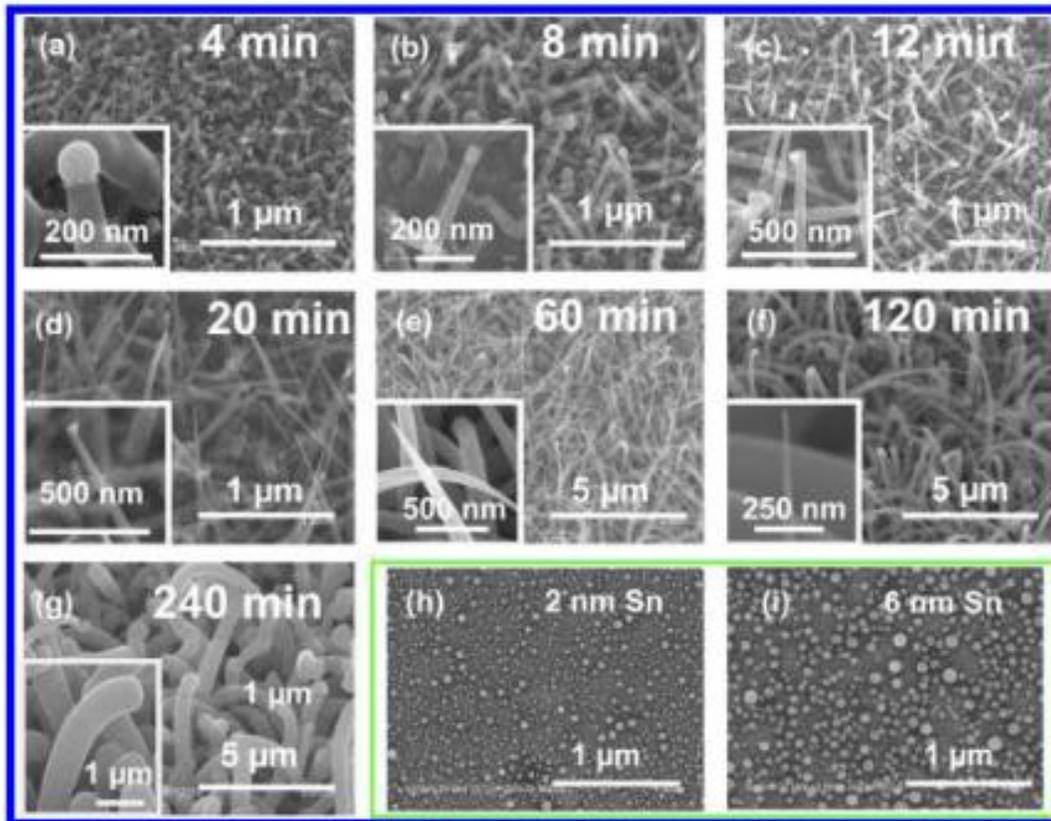


Figura 35. Imágenes de SEM obtenidas a diferentes tiempos de crecimiento. Las imágenes insertadas muestran la vista ampliada de un solo nanoalambre [107].

Un aspecto importante que resalta de este trabajo es que destacan que la contracción gradual de las gotitas de metal en un proceso VLS asistido por plasma podría resultar en 3 posibles mecanismos:

1. El Sn podría incorporarse dentro del nanoalambre. Sin embargo, considerando la solubilidad extremadamente baja del Sn en Si (como se discutió anteriormente) difícilmente se podría explicar la desaparición del Sn.
2. El Sn se puede eliminar progresivamente de la punta de los NW's mediante el ataque con plasma de H_2 , formando un hidruro de estaño volátil [112].
3. Como el Sn líquido tiene una energía superficial más baja que las paredes laterales del nanoalambre, tiende a extenderse en forma de una capa líquida metálica ultrafina en las paredes laterales, lo que conduce a una pérdida gradual del Sn de las gotas.

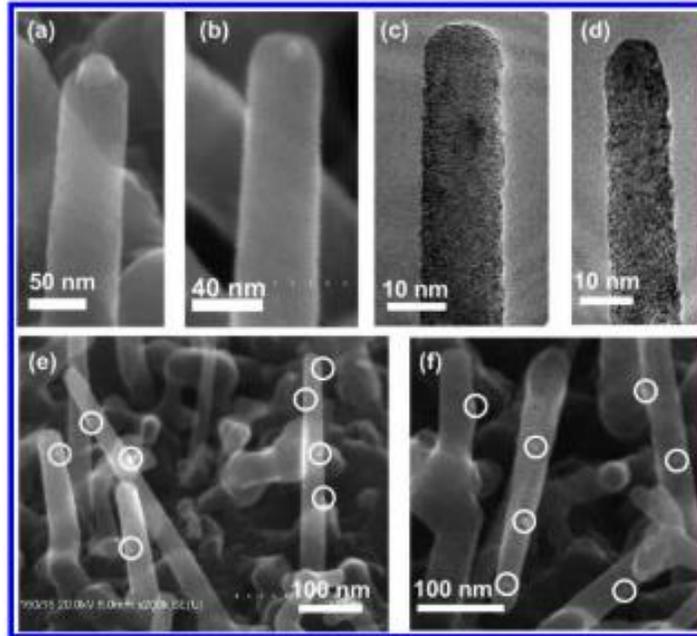


Figura 36. a y b) Imágenes de SEM de los nanoalambres con pequeñas gotas de estaño en la punta, c y d) imágenes de TEM que muestran que las gotas no son visibles para los nanoalambres con puntas relativamente afiladas, e y f) muestran la formación de gotas de Sn en las paredes laterales como resultado de la ruptura de la capa humectante después del depósito con plasma [107].

Una vez apagado el plasma, con la finalidad de minimizar la energía de la superficie, la capa humectante de estaño que se formó anteriormente comienza a descomponerse formando gotitas sobre la superficie de la pared lateral. Durante esta etapa de “redistribución de la superficie”, el extremo superior plano de los NW's se convierte en un sitio energéticamente favorable para la recolección de átomos de Sn difusores (tal y como se observa en la figura 36a y b). Para el caso de los NW's muy afilados, cuando los extremos superiores se vuelven muy curvados como lo muestran las figuras 36c y d, la aglomeración de las gotas de Sn ocurre principalmente en las superficies de las paredes laterales.

Sus observaciones experimentales los llevaron a proponer el crecimiento de los nanoalambres en tres fases (véase figura 37):

FASE 1. Coexistencia de las gotas de Sn y la capa humectante

FASE 2. Sólo está presente la capa humectante sobre las paredes laterales

FASE 3. La capa humectante desaparece y el crecimiento continúa vía depósito de α -Si:H

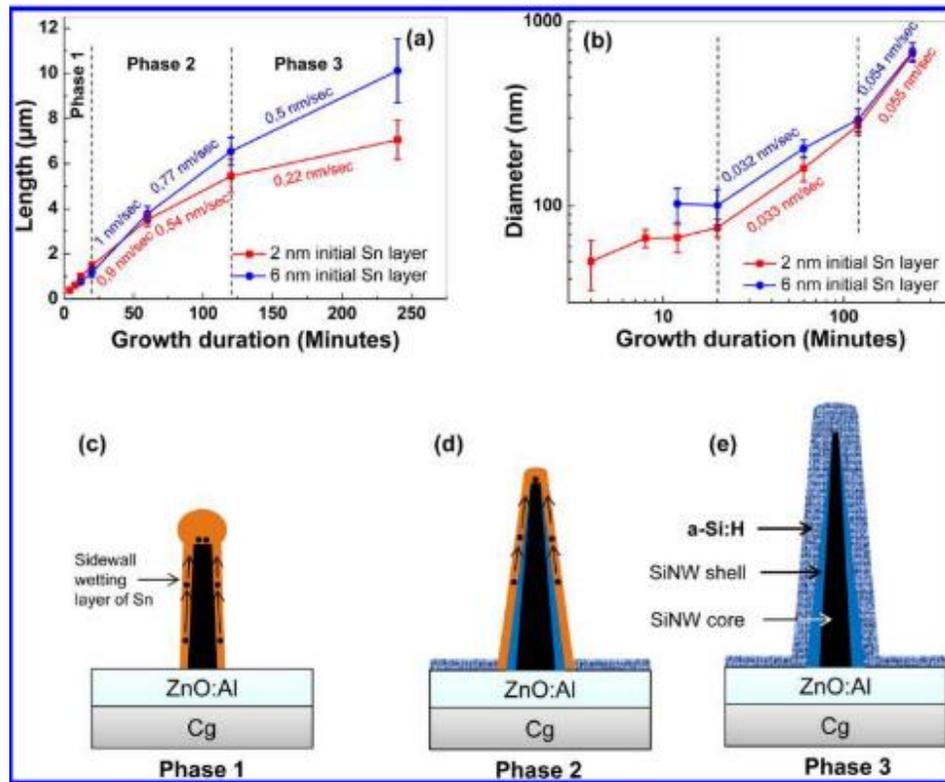


Figura 37. a) longitud de los SiNW's como función del tiempo de crecimiento para dos valores de espesores diferentes, b) diámetro de los nanoalambres medidos en la base, como función del tiempo de crecimiento. Propuesta de crecimiento dividido en tres fases [107].

3.3.2. Gases precursores empleados para el crecimiento de SiNW's

El crecimiento del nanoalambre dependerá no solo del catalizador sino también de los precursores gaseosos empleados. Hoy en día, el precursor más utilizado es el silano (SiH_4) [91–96] debido a las siguientes características:

- ✓ Se genera fácilmente como un subproducto de la obtención del silicio grado electrónico.
- ✓ Su costo es menor comparado con otros gases precursores.
- ✓ Se descompone a energías relativamente bajas.
- ✓ Genera especies altamente reactivas (como los radicales) que favorecen las altas tasas de depósito.

Sin embargo, presenta las siguientes desventajas:

- ✗ Es una sustancia peligrosa y altamente tóxica.

- × Se inflama espontáneamente con el aire.
- × El hidrógeno presente en el silano favorece la incorporación de este elemento en los materiales que se depositan (se ha demostrado que se puede incorporar hasta en un 20%, produciendo gran cantidad de enlaces Si-H [118]). Esto ocasiona problemas en el funcionamiento de los dispositivos.
- × Se generan materiales porosos, los cuales pueden oxidarse con mayor facilidad promoviendo la aparición de enlaces Si-OH [119].

Cuando se descubrió el riesgo que existía trabajar con silano se buscaron alternativas que fueran menos tóxicas y no afectaran los procesos de preparación de los dispositivos. Así, se encontró que los precursores clorados como el tetracloruro de silicio (SiCl_4) y diclorosilano (SiH_2Cl_2) presentaban ventajas sobre el silano. De acuerdo con lo reportado en la literatura, de estas opciones la industria electrónica ha optado por emplear el diclorosilano por las siguientes características:

- Es menos flamable que el silano, ya que arde solo bajo condiciones de temperatura y presión elevadas, o en presencia de agua.
- Trabajar con relaciones de alta presión y bajas temperaturas, favorece el bajo contenido de hidrógeno en los materiales, lo que conlleva a mejorar la cristalinidad del silicio [118].

Dadas estas características, la síntesis de NW's empleando diclorosilano como gas precursor parece ser una nueva línea de investigación que ofrece una alternativa de crecimiento prometedor. No obstante, de acuerdo con lo reportado en la literatura no existe un registro amplio sobre el empleo de este precursor. Uno de los trabajos que presenta la síntesis empleando diclorosilano es el que reportan Latu-Romain et al. [120] en el que realizaron la comparación del crecimiento de nanoalambres empleando silano y diclorosilano como precursores gaseosos variando el efecto de la temperatura, presión y la química del precursor empleado. A continuación, se describen los resultados que obtuvieron:

a) Efecto de la temperatura

En la figura 38 se puede observar que existen dos comportamientos en el crecimiento: Por encima de los $700\text{ }^\circ\text{C}$, se observó que la tasa de crecimiento no depende en gran medida de la temperatura, lo cual indica que la limitación del transporte masivo llega a ser significativo a estas temperaturas. Esta tasa de crecimiento se atribuye a una

mayor difusividad de las especies reactivas en la fase gaseosa. El segundo régimen se observó a temperaturas entre 500 y 700 °C, donde el crecimiento se ve limitado por la cinética de la reacción química. La diferencia observada se debe principalmente a la descomposición de los precursores gaseosos, ya que el enlace Si-Cl presenta mayor energía que el de Si-H, 456 kJ mol⁻¹ y 298 kJ mol⁻¹, respectivamente [120]. Por otro lado, la descomposición del diclorosilano genera como subproductos HCl el cual puede tener efectos en la forma de los nanoalambres a altas temperaturas.

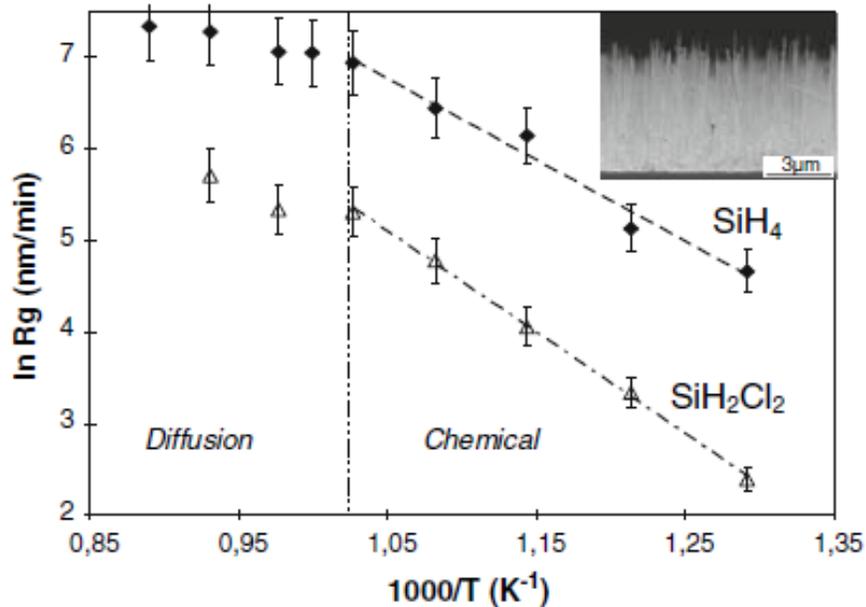


Figura 38. Nanoalambres de silicio como función del inverso de la temperatura absoluta (gráfico de Arrhenius) para los dos precursores: SiH₄ y SiH₂Cl₂. En el recuadro se aprecia la micrografía SEM de los nanoalambres sintetizados con SiH₄ y 600°C [120].

b) Efecto de la presión

Para llevar a cabo este estudio, se empleó como muestra los nanoalambres sintetizados con silano a 600°C. En este caso, se observó que la tasa de crecimiento depende fuertemente de la presión de trabajo (véase figura 39). A bajas presiones, la tasa de crecimiento fue inferior a 0.1 μm min⁻¹ y, conforme aumentó la presión la tasa de crecimiento se estabilizó. Sin embargo, a pesar de tener altas tasas de crecimiento, se observó que los nanoalambres presentaban torceduras.

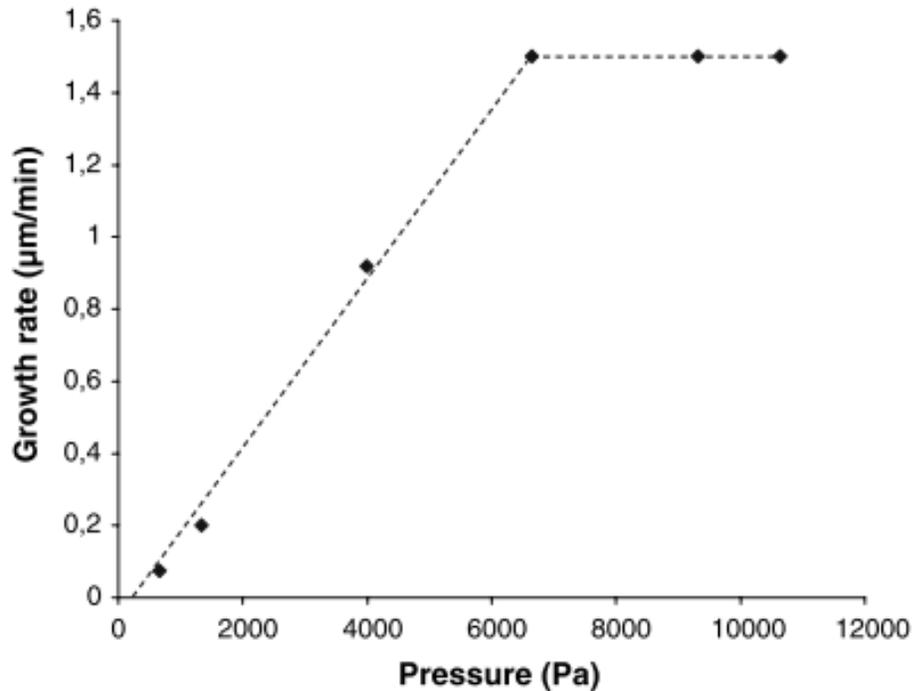


Figura 39. Tasa de crecimiento como función de la presión para una muestra sintetizada con SiH_4 y $600\text{ }^\circ\text{C}$ [120].

c) Efecto de la química del precursor

La primera diferencia que determinaron entre los precursores gaseosos es la energía de activación de la reacción catalizada por oro. Otra diferencia que se observó fue el crecimiento de las nanoestructuras a altas temperaturas. Es decir, cuando se empleó diclorosilano, la descomposición de la molécula conduce a la producción de un átomo de Si por dos moléculas de HCl. Sin embargo, a bajas temperaturas no se observa un efecto significativo ante la presencia del HCl. A altas temperaturas, el HCl comienza a atacar las paredes los nanoalambres lo que condujo a un cambio en la morfología de las nanoestructuras (véase figura 25). A diferencia del silano, el aumento de la temperatura provocó un crecimiento cónico, en su trabajo reportan que existen antecedentes de este tipo de sistemas [121]. Este fenómeno fue explicado por la pérdida de masa del catalizador a través de la interfaz V-L debido a la disociación electrostática de la gota inducida por la carga.

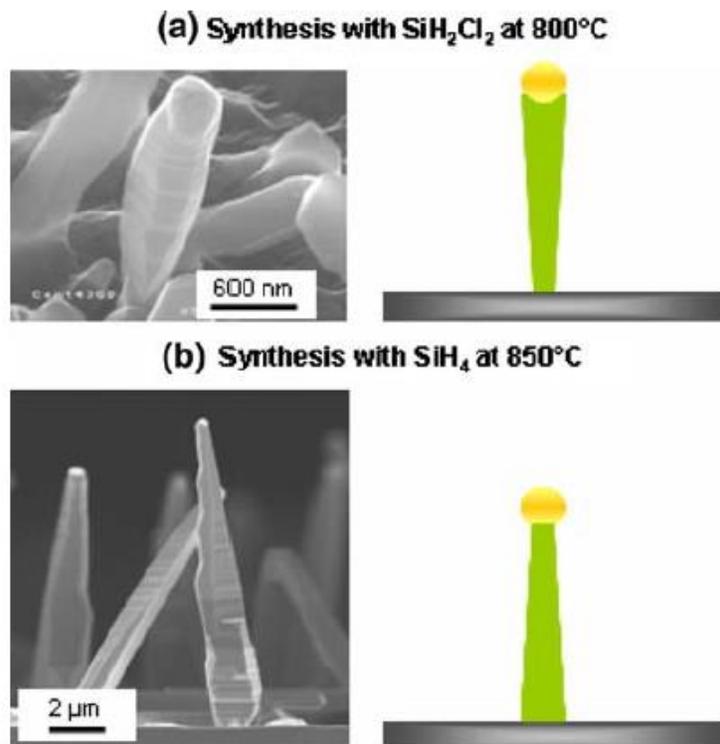


Figura 40. a) Imagen de SEM del crecimiento de nanoalambres obtenidos con diclorosilano y, b) imagen de SEM de los nanoalambres obtenidos con silano [1 20].

3.4. TEORÍAS DE ESTUDIOS DE MODELADO MOLECULAR

Actualmente, las teorías aplicadas al modelado molecular se han convertido en una herramienta poderosa que nos permite explotar la combinación de métodos teóricos con técnicas computacionales para realizar el estudio a nivel atómico y molecular de diferentes sistemas. Para plantear el posible mecanismo que lleva al crecimiento de nanoalambres de silicio del presente trabajo, se indagó en la literatura de modelado molecular para llevar a cabo una aproximación más cercana del proceso de crecimiento real.

De acuerdo con lo reportado en la literatura, algunos de los estudios de modelado molecular se basan en simulaciones computacionales dentro de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y DFT en combinación con amarre fuerte³ (DFTB, por sus siglas en inglés). Los trabajos que reportan el empleo de este último modelo han arrojado

³ Density-functional tight-binding, DFTB por sus siglas en inglés.

como resultado la posibilidad de encontrar diferentes configuraciones de nanoalambres cristalinos (algunos ejemplos se muestran en la figura 41).

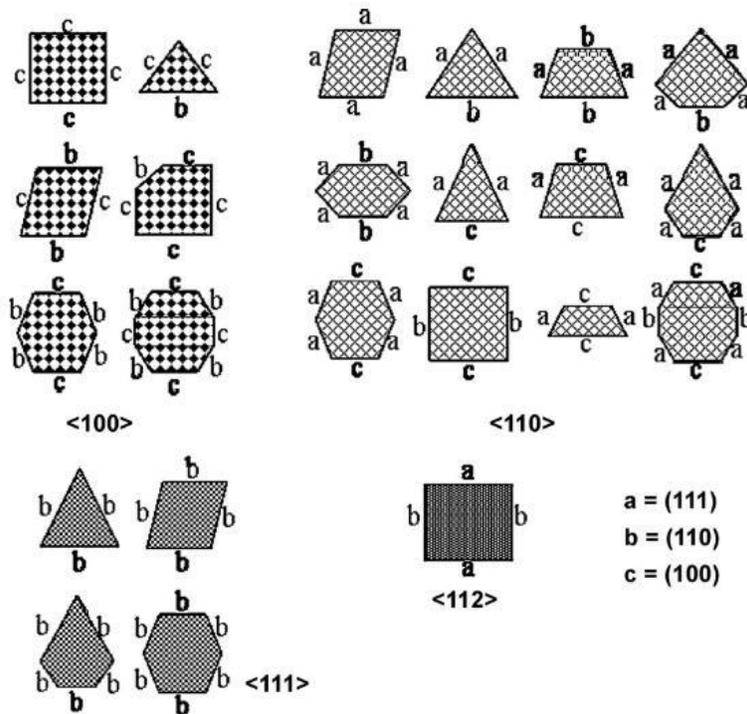


Figura 41. Posibles secciones transversales de nanoalambres crecidos a lo largo de las direcciones $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ y $\langle 112 \rangle$ [122].

En la figura 41 se pueden observar algunas de las direcciones de crecimiento que pueden llevarse a cabo durante la síntesis de los nanoalambres. De acuerdo con lo observado, las direcciones $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ presentan diferentes opciones de crecimiento, mientras que la dirección $\langle 112 \rangle$ es muy particular dado que solo presentan una configuración, esto los convierte en candidatos idóneos en aplicaciones como dispositivos optoelectrónicos.

Uno de los principales desafíos para la aplicación de nanoalambres en dispositivos optoelectrónicos es la ingeniería del gap. Por ejemplo, si se desea que el material tenga un gap directo, es posible inducir una transformación cambiando el tamaño y la forma de la sección transversal de las nanoestructuras, como lo es en el caso de los nanoalambres con la dirección $\langle 112 \rangle$ [123]. Con este ejemplo se ilustra la enorme gama de posibilidades de manipulación de propiedades de nanoalambres por medio de variaciones en su composición química, tamaño y forma.

Es importante mencionar que uno de los fenómenos más importantes a cuidar en este tipo de sistemas es el confinamiento cuántico. Anteriormente, se hizo mención sobre la presencia de este fenómeno conforme disminuye el diámetro de los nanoalambres, en algunos de los trabajos que se reportan en la literatura se busca comprender desde el punto de vista teórico el papel de este fenómeno en las propiedades optoelectrónicas de las nanoestructuras. Ng et al. [124] realizaron un estudio teórico sobre las propiedades estructurales y electrónicas de nanoalambres de silicio hidrogenados orientados en diferentes direcciones: $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ y $\langle 112 \rangle$ (véase figura 42), utilizando un enfoque multiescala en la que la optimización de la geometría se realiza mediante el método semiempírico AM1 y la estructura de bandas se calcularon mediante DFT utilizando los funcionales BPW91. En su modelo consideran nanoalambres con diámetros de hasta 3 nm en los que funcionalizan la superficie con grupos hidroxilo y flúor para ver los efectos que presentan estos grupos en el gap.

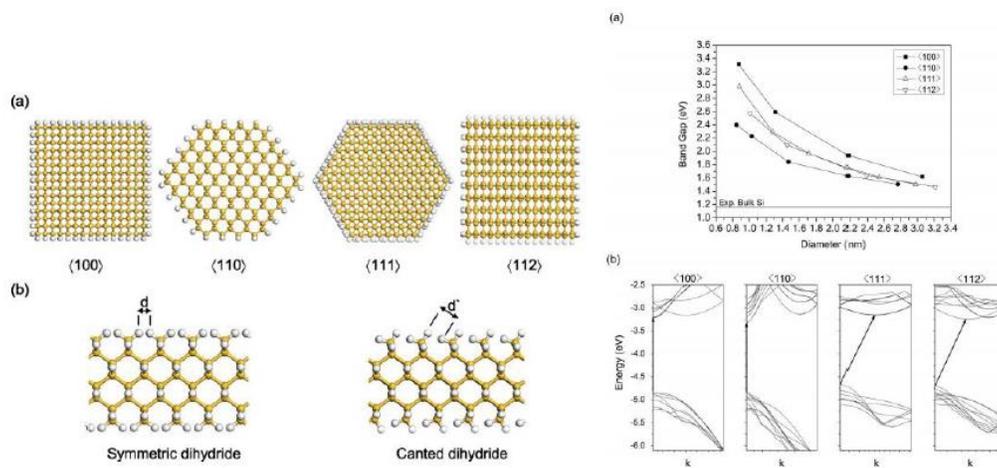


Figura 42. DERECHA: a) Imágenes de sección transversal de las direcciones de crecimiento y, b) vista lateral de los planos $\langle 110 \rangle$ con di-hidruros simétricos y de canto. IZQUIERDA: a) Variación del gap como función del diámetro y, b) diagrama de bandas de las direcciones de crecimiento [124].

Determinaron que la dirección $\langle 110 \rangle$ que exhibe un patrón diferente en la sección transversal no muestran un cambio significativo en su gap, lo que indica que las estructuras electrónicas de los nanoalambres son más sensibles a la modificación de la superficie que al cambio de su sección transversal. En el caso de la dirección $\langle 111 \rangle$ se observó que el cambio estructural se ajusta con el diámetro y no es sensible ante la modificación de la superficie, lo que demuestra que la dirección es estructuralmente estable y bastante inerte. Para concluir su trabajo, determinan que la conductividad eléctrica de los nanoalambres es altamente sensible a la modificación de la superficie.

Por otra parte, mediante diferentes estudios DFT se han investigado las propiedades electrónicas de nanoalambres basados en silicio variando el tamaño y la pasivación superficial de los mismos (como átomos de H, Br, Cl o I). Una de las conclusiones más relevantes de estos trabajos es que se demostró que la química de la superficie de los nanoalambres tiene un fuerte efecto sobre la estructura de bandas de las nanoestructuras, efecto comparable al del confinamiento cuántico. Para comprender el cambio de la distribución de las bandas ocasionado por modificaciones en la superficie del nanoalambre, reportan que la supresión de los estados de la superficie se debe a la fuerza de los nuevos enlaces entre los átomos diferentes a silicio de la superficie.

De acuerdo con lo reportado en este capítulo, existen modelos teóricos que mediante cálculos de simulación molecular intentan predecir las propiedades fisicoquímicas de los nanoalambres con la finalidad de implementarlos en la construcción de dispositivos optoelectrónicos como es el caso de celdas solares.

CAPÍTULO 4:

Presentación del trabajo

4.1. JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO

La síntesis y caracterización de nanoalambres basados en compuestos de silicio (SiNW's), es uno de los temas que actualmente ha cobrado gran interés dentro de la comunidad científica debido a que sus propiedades dependen fuertemente del tamaño, estructura, morfología y composición. Una de las variantes más empleadas para llevar a cabo el crecimiento de las nanoestructuras es la técnica PECVD debido a que presenta la ventaja de emplear un plasma que facilita la descomposición de las especies gaseosas en lugar de utilizar procesos de alta temperatura (como lo reportado hasta ahora experimentalmente).

El laboratorio MAVER⁴ cuenta con la experiencia de trabajar con la síntesis de compuestos de silicio, principalmente en forma de película delgada y puntos cuánticos empleando como gas precursor el diclorosilano. Sin embargo, basándose en la posibilidad de crear nanocúmulos mediante este precursor se planteó la posibilidad de emplear la metodología en combinación con el mecanismo VLS para obtener nanoalambres basados en compuestos de silicio que puedan ser implementados posteriormente, en la construcción de dispositivos fotovoltaicos.

En el presente trabajo se evaluará la posibilidad de sintetizar nanoalambres de silicio empleando estaño depositado por dos diferentes técnicas: magnetron sputtering y evaporación térmica, con la finalidad de evaluar si existe alguna modificación en el crecimiento de las nanoestructuras.

⁴ Materiales avanzados para su uso en energías renovables, MAVER.

4.2. HIPÓTESIS

De acuerdo con lo reportado en la literatura, es posible llevar a cabo la síntesis de nanoalambres de silicio empleando estaño como material catalizador mediante la técnica de PECVD y como fuente de silicio el gas diclorosilano.

De acuerdo con lo explicado anteriormente, la técnica PECVD ofrece la ventaja de emplear un plasma para favorecer el crecimiento de nanoalambres de silicio a bajas temperaturas, sin embargo, a escala molecular (como se estará trabajando para la obtención de las nanoestructuras), el sistema de trabajo se convierte en un mar de posibles modificaciones en la morfología de los NW's obtenidos. Es posible que con la mínima modificación entre los parámetros, se pueda obtener una morfología diferente por lo que el presente trabajo buscará encontrar las condiciones ideales en las que se pueda lograr la reproducibilidad de una sola morfología.

Las técnicas de sputtering y evaporación térmica ofrecen la posibilidad de depositar dos variantes de morfología de estaño, esto debido a los principios en los cuales se basan cada una de las técnicas. De acuerdo con experiencias de trabajo previas en el grupo, se sabe que las películas depositadas con estaño no presentan un depósito uniforme, esto se debe principalmente a que se busca tener películas con espesores de unos cuantos nanómetros y esta técnica nos ofrece un material de calidad y uniforme conforme más gruesa es la película. Por lo tanto, se espera que la obtención de "islas" de estaño presenten efectos en la morfología de los nanoalambres obtenidos. Por otro lado, la técnica de evaporación térmica, bajo las condiciones en las cuales se realiza el depósito de las películas de estaño, se espera que estas presenten un depósito mucho más homogéneo el cual nos puede beneficiar en una obtención de nanoalambres con mayor control de forma y tamaño.

4.3. OBJETIVOS

4.3.1. Objetivo general

Obtener y realizar la caracterización óptico-estructural de sistemas unidimensionales nanoestructurados basados en silicio mediante la técnica de PECVD a partir de diclorosilano empleando como material catalizador estaño depositado por la técnica de sputtering y estaño depositado por evaporación térmica.

De acuerdo con lo reportado en la literatura de modelado molecular, plantear el posible mecanismo de crecimiento de los nanoalambres obtenidos del presente trabajo.

4.3.2. Objetivos particulares

a) Catalizadores

- Controlar la morfología de las películas garantizando la reproducibilidad de estas, empleando las técnicas de: magnetron sputtering y evaporación térmica.
- Realizar la caracterización estructural mediante la combinación de las técnicas de SEM y XRD para determinar la morfología y naturaleza cristalina de las películas depositadas.

b) Nanopartículas

- Llevar a cabo la caracterización estructural de las nanopartículas obtenidas mediante la técnica de SEM para determinar su tamaño, forma y distribución.

c) Nanoalambres

- Llevar a cabo la síntesis de nanoalambres basados en silicio de acuerdo con la metodología planteada en el mecanismo VLS, mediante la técnica de PECVD.
- Realizar la caracterización de la morfología obtenida mediante las técnicas de SEM, TEM y STEM, con la finalidad de determinar la forma, tamaño y distribución de las nanoestructuras sintetizadas.
- Realizar la caracterización química mediante las técnicas de: EDS y FTIR-ATR.
- Realizar la caracterización óptica mediante las técnicas: espectroscopia UV-Vis y fotoluminiscencia con la finalidad de encontrar la viabilidad de ser empleados en dispositivos electrónicos.

CAPÍTULO 5:

Metodología

En el presente capítulo, se describe la metodología que se empleará para llevar a cabo la síntesis y caracterización de los nanoalambres.

5.1. PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS

Para llevar a cabo el depósito de las películas metálicas, es necesario realizar la limpieza de los sustratos (en este caso se emplearán vidrio tipo *Corning glas* y silicio cristalino tipo n (100) de baja resistividad ($0.07 \Omega \text{ cm}$)). A continuación, se describe dicho proceso:

1. **Inspección visual.** En el caso de que los sustratos presenten partículas de polvo, se colocan en una solución con jabón y con la ayuda de un hisopo se eliminan los residuos. Posteriormente, se enjuagan con abundante agua de la llave.
2. **Desengrase.** En este paso, los sustratos son colocados en un vaso de precipitados con una solución de tricloroetileno bajo un baño ultrasónico por ~ 3 minutos. Después de este tiempo, se soplan con nitrógeno gaseoso de alta pureza. Para asegurar una mayor limpieza de los sustratos, se repite el proceso sin aplicar el baño ultrasónico.
3. **Disolución de sales.** Para esta etapa, se realiza el mismo procedimiento que el punto 2. Sin embargo, en esta ocasión el solvente que se emplea es acetona.
4. **Eliminación de óxido nativo.** Este paso solo se realiza para el sustrato de silicio. Para ello, el sustrato es sumergido por ~ 1 minuto en una disolución de ácido fluorhídrico, ácido nítrico y agua (en las siguientes proporciones 1:10:100).

Posteriormente, se enjuaga con abundante agua desionizada (para eliminar los restos de ácido que pudieran quedar en el sustrato) y se sopla con nitrógeno gaseoso.

5. **Eliminación de moléculas de agua.** Se colocan los sustratos en una disolución de alcohol isopropílico, aproximadamente 3 minutos. Posteriormente, se soplan con nitrógeno.

Terminado el proceso de limpieza, los sustratos se trasladarán a los equipos correspondientes, en los que se llevará a cabo el depósito de las películas metálicas

4.2. DEPÓSITO DE ESTAÑO

5.2.1. Estaño mediante evaporación térmica

En general, la técnica de evaporación térmica consiste en la evaporación de un material sólido dentro de un sistema que se encuentra en condiciones de alto vacío. La finalidad de tener un alto vacío es que las partículas evaporadas puedan moverse libremente a través de un medio de baja densidad molecular hasta llegar al sustrato y finalmente condensarse formando una película delgada sobre su superficie. Para evaporar el material, es necesario el empleo de un filamento (generalmente de metales como W, Mo o Ta con o sin recubrimientos cerámicos [125]) que se calienta cuando se aplica una diferencia de potencial.

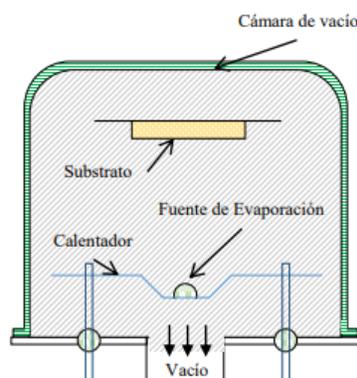


Figura 43. Figura esquemática que representa el proceso de evaporación térmica [126].

Para llevar a cabo la preparación del depósito de estaño en este trabajo, se utilizará el equipo dual: *magnetron sputtering*, modelo H2 Intercovamex (véase figura 44). Dicho equipo permite realizar las técnicas de Sputtering y evaporación térmica.

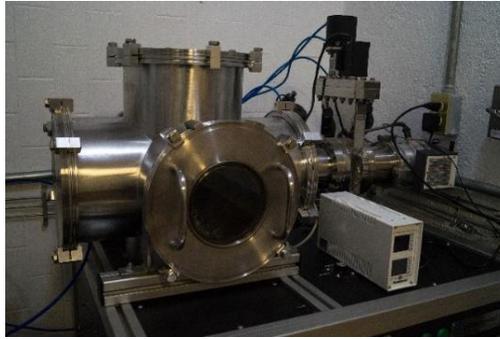


Figura 44. Equipo dual de evaporación-sputtering, que se empleará para realizar el depósito de la película de estaño.

A continuación, se describe la metodología con la que se realizará la evaporación del metal:

- 1) En el porta-muestras, se colocarán los sustratos que fueron sometidos al proceso de limpieza anteriormente descrito.
- 2) En una chalupa de tungsteno, se colocará un pellet de Sn metálico 99.998-99.999 % de pureza, 1/4" de diámetro por 1/4" de longitud de la marca *Kurt Lesker*.
- 3) Mediante la asistencia de una bomba mecánica y una bomba turbomolecular, se realizará el vacío de la cámara de depósito hasta alcanzar una presión de $8.5 \cdot 10^{-6}$ Torr, aproximadamente.
- 4) Llegado al vacío deseado, se procederá a encender la fuente de evaporación y subir la corriente de 5 en 5 A hasta llegar a un valor de 125 A, aproximadamente. Llegado a este valor, se procederá a abrir la perilla de *Shut-off* para realizar la evaporación.
- 5) El tiempo de evaporación variará entre 30 y 90 segundos para obtener una película delgada entre 100-200 nm de espesor, aproximadamente.
- 6) Al finalizar el proceso, se debe dejar enfriar el sistema por 1 hora.

5.2.2. Estaño mediante sputtering DC

La técnica de sputtering se basa en el bombardeo iónico de una material sólido debido al impacto de partículas presentes en el plasma (iones, átomos, neutrones y electrones generalmente de argón [127]) los cuales provocan el depósito de una película delgada sobre el sustrato.

El alto voltaje que se genera entre el cátodo (blanco) y el ánodo, provoca la formación de partículas de Ar^+ , donde gracias al potencial negativo que se genera en el cátodo, los iones Ar^+ golpean la superficie del blanco, transfiriendo parte de su energía a los átomos que lo forman y entonces se produce un proceso de colisión en cascada llamada plasma auto sostenido. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos de material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar al sustrato y adherirse a él.

Sin embargo, además de la erosión del material se producen otros efectos como: la emisión de electrones secundarios y radiación. Una parte de los electrones que se generan, se recombinan con los iones y provocan la emisión de luz en la superficie del cátodo. La emisión de electrones secundarios contribuye a aumentar el grado de ionización del plasma y por tanto provoca que el bombardeo sea más intenso. Este efecto se aprovecha para aumentar la eficiencia del proceso, mediante la utilización de imanes que confinan el movimiento de estos electrones secundarios.

La ventaja que presenta esta técnica con respecto a la evaporación térmica es que permite la evaporación de cualquier material (con un punto de fusión alto) manteniendo la estequiometría del blanco [126].

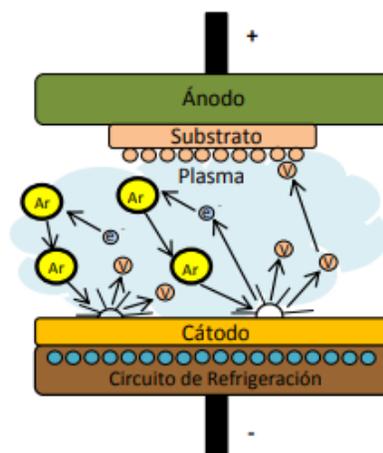


Figura 45. Representación esquemática de la técnica de sputtering [126].

Para llevar a cabo la preparación del depósito de estaño, se utilizará el mismo equipo con el que se realizó el depósito de estaño por evaporación térmica. En este caso, se empleará un blanco de estaño con pureza del 99.998-99.999 % de 2.00" diámetro por 0.125" de espesor de la marca Kurt Lesker.

A continuación, se describe la metodología con la que se realizará el depósito del metal:

- 1) Se colocarán los sustratos dentro del sistema dual.
- 2) Se llevará el sistema a un vacío de $8.5 \cdot 10^{-6}$ Torr.
- 3) Llegado al valor deseado, se procederá a inyectar 30 sccm de Argón.
- 4) Cuando se estabilice la presión del argón (alrededor de $1 \cdot 10^3$ Torr), se procederá al encendido de la fuente DC.
- 5) Ya encendida la fuente, se comenzará a subir la potencia de 5 en 5 W hasta llegar a 45 W.
- 6) Llegado al valor de 45 W, se procede a abrir la compuerta que separa al blanco de las muestras y se da inicio al depósito. El tiempo de depósito será de 5 minutos, aproximadamente.
- 7) Al finalizar el proceso, se debe dejar enfriar el sistema por 30 minutos.

5.3. FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

Como se mencionó anteriormente, uno de los parámetros que determinarán el crecimiento de las nanoestructuras unidimensionales es la forma y distribución que presente el catalizador durante el proceso VLS. Para ello, se realizará un estudio de la forma, tamaño y distribución de las nanopartículas a través de un ataque de plasma de hidrógeno empleando la técnica de PECVD. De acuerdo con lo reportado en la literatura, se tomó la decisión de emplear las condiciones de trabajo que se presentan en la tabla 3.

Potencia	100 W
Temperatura	400 °C
Presión	1 Torr
Flujo de hidrógeno	80 sccm
Tiempo de ataque	1 y 3 min

Tabla 3. Condiciones empleadas para el ataque de plasma de las películas metálicas.

5.4. CRECIMIENTO DE NANOALAMBRES

Para llevar a cabo la síntesis del material de estudio, se utilizará la técnica de CVD asistida por plasma. En la figura 46, se puede apreciar de manera esquemática la cámara de depósito que será empleada para llevar a cabo el crecimiento de los nanoalambres.

En el sistema PECVD, los electrodos son placas paralelas de acero inoxidable 316, con una distancia entre ellos que se puede ajustar. El electrodo superior se encuentra aislado eléctricamente y a través de este, se suministra una señal de radiofrecuencia mediante una fuente Kurt Lesker. El cable que transmite la RF al sistema tiene una malla de acero que sirve como aislante electromagnético, el cual a su vez presenta un recubrimiento de fibra de vidrio con porcelana, que lo hace inerte a las reacciones químicas que se puedan llevar a cabo en la malla.

El sistema de trabajo presenta un inconveniente y, es que para poder obtener una concentración de diclorosilano es necesario inyectar y acumular gas para poder llegar a esos valores, por lo que este factor se agrega como otra variable que puede afectar el crecimiento de los nanoalambres.

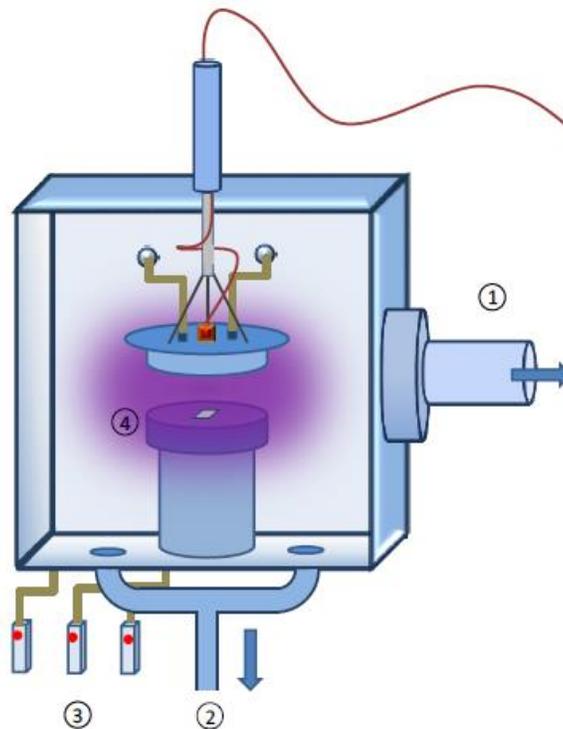


Figura 46. Esquema del reactor PECVD de trabajo [128].

Por lo tanto, el proceso de crecimiento se resumirá en dos procesos, los cuales se presentan en la tabla 4:

	1° fase (CVD-térmico)	2° fase (CVD-plasma)
Temperatura [°C]	400	400
Presión [mTorr]	-----	500
Flujo de Hidrógeno [sccm]	-----	----
Flujo de Diclorosilano [sccm]	15	15
Potencia [W]	-----	5
Tiempo [min]	~ 30	15

Tabla 4. Condiciones que se emplearán para el crecimiento de los nanoalambres.

5.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOALAMBRES

5.5.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

5.5.1.1. Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de rayos X permite realizar un estudio morfológico-estructural de los materiales. Se basa en un experimento de difracción, donde la interacción entre un haz de rayos X y la superficie del material, genera un conjunto de haces difractados los cuales proporcionan un patrón de difracción. Dicho patrón, está relacionado con la distribución de los átomos y estructura cristalina del material analizado, donde la estructura se puede encontrar al comparar las posiciones de los picos del patrón y sus intensidades con alguna referencia.

Las interacción que se da entre el haz de rayos X y la muestra, puede generar dos procesos (véase figura 47):

- Dispersión elástica (interferencia constructiva). Esta es responsable del proceso de difracción y corresponde principalmente, al caso en donde las energías de los fotones entrantes y salientes son iguales.

- Dispersión inelástica (interferencia destructiva). Este tipo de interacción es responsable de otros procesos que se pueden explotar en otro tipo de caracterizaciones.

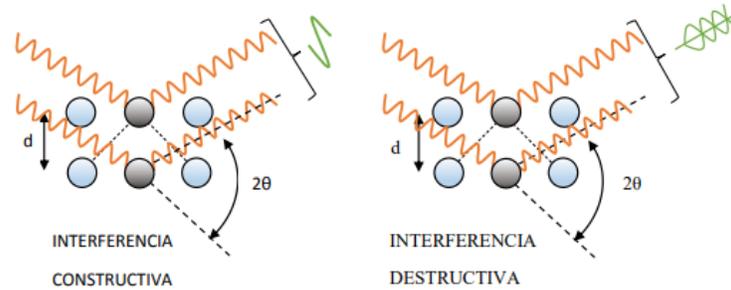


Figura 47. Representación esquemática de los tipos de interacción dentro del material.

En la figura 48, se puede observar el esquema convencional que emplea la técnica de XRD, donde la fuente de radiación que se emplea comúnmente es la de cobre, en particular la línea $K\alpha$ (λ 1.5418 Å). Esta técnica se basa fundamentalmente en la ley de Bragg, donde la distancia interplanar (d) se puede determinar al medir el ángulo 2θ que se genera entre el haz incidente y el haz difractado (con una longitud de onda λ) sobre la superficie de un material.

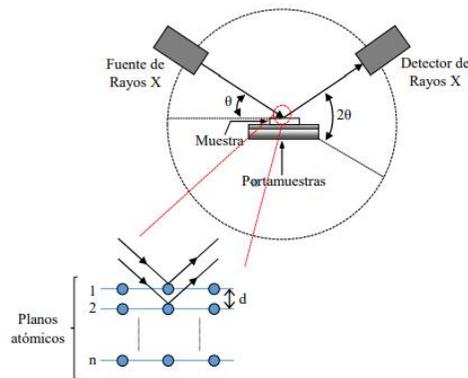


Figura 48. a) Esquema de configuración del sistema de caracterización de XRD y representación del fenómeno de difracción.

Los patrones de difracción de rayos X contienen información sobre la composición y fases cristalógraficas del material, tamaño de grano, tensión de red, orientación preferencial, entre otras características, las cuales permiten diferenciar entre las fases presentes en un material.

5.5.1.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La técnica de SEM emplea electrones en lugar de luz para llevar a cabo la formación de imágenes, para ello, el equipo cuenta con un dispositivo que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con el uso de diferentes detectores, se recogen los electrones generados de la interacción con la superficie de la muestra para crear una imagen que refleje las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

En el presente trabajo se empleó un microscopios que utiliza un cañón de emisión de campo (*Field Emission Gun*) para la generación de electrones. En este tipo de equipos, los haces de electrones de alta y baja energía son más focalizados, lo cual permite la mejora en la resolución espacial, minimizar las cargas sobre la muestra (este punto permite el empleo de muestras que son consideradas demasiado sensibles para otro tipo de microscopios).

A continuación, se describe el proceso básico de funcionamiento de un SEM: los electrones generados por el cañón de emisión de campo son acelerados a través de un campo eléctrico y disparados con altas velocidades hacia la muestra. Dentro de la columna se encuentra un arreglo de lentes electromagnéticas que se encargan de concentrar el haz de electrones gracias a la presencia de las aperturas, las cuales cumplen con la función de agrupar el haz de electrones hasta alcanzar la muestra e interactuar con ella.

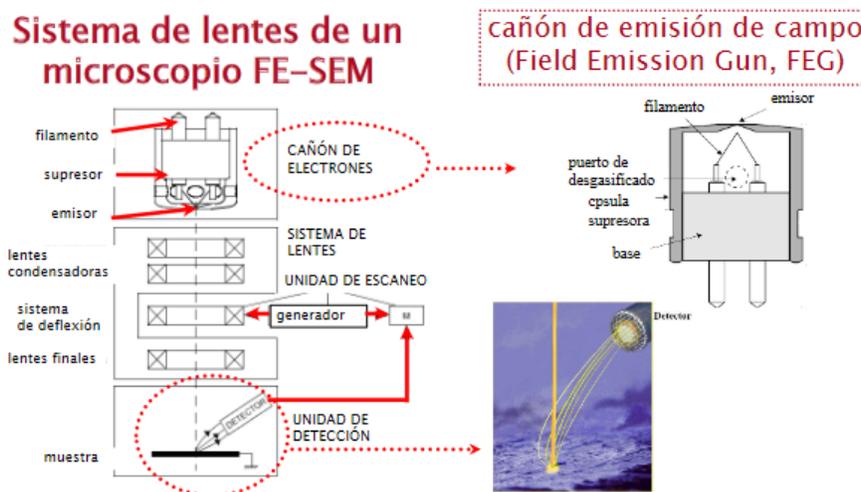


Figura 49. Partes del microscopio de barrido. Tomado del sitio:

<https://www.icmm.csic.es/es/divulgacion/posters/TEC-Microscopia%20Electronica%20de%20Barrido.pdf>

La interacción del haz de electrones y la muestra produce una serie de señales que pueden dar a la lugar a la formación de la imagen. De acuerdo con lo reportado en la literatura [129], estas señales pueden ser clasificadas en tres grupos (véase figura 49):

- i) Señales con carácter de ondas electromagnéticas, tales como rayos X y catodoluminiscencia.
- ii) Señales compuestas por electrones, que incluyen electrones retrodispersados (back-scattered e⁻), secundarios, transmitidos y absorbidos.
- iii) Solamente en el caso de muestras semiconductores, señales de fuerza electromotriz (f.e.m.).

Sin embargo, las señales que son aprovechadas por la técnica de SEM son las compuestas por electrones, principalmente las generadas por electrones secundarios y retrodispersados (véase figura 49).

Los electrones que son empleados en la técnica de SEM pueden originarse de diferentes formas:

- 1) Algunos electrones pueden penetrar la muestra perdiendo energía y distribuirse dentro de ella con diferentes ángulos, una parte de estos electrones puede emerger siguiendo direcciones más o menos opuestas a la del haz, estos electrones son los que se conocen como electrones retrodispersados.
- 2) Otros electrones pueden bombardear los orbitales más externos de los átomos de la muestra, liberando así a otro tipo de electrones (SE1) que son de menor energía que los electrones retrodispersados. A su vez, los electrones dispersados pueden incidir sobre los átomos de la muestra induciendo a la producción de electrones secundarios (SE2).

Cuando los electrones secundarios son captados por un detector, se pueden convertir en tonos más claros y oscuros en función de la intensidad que presentan y obtener así, una imagen tridimensional de la muestra.

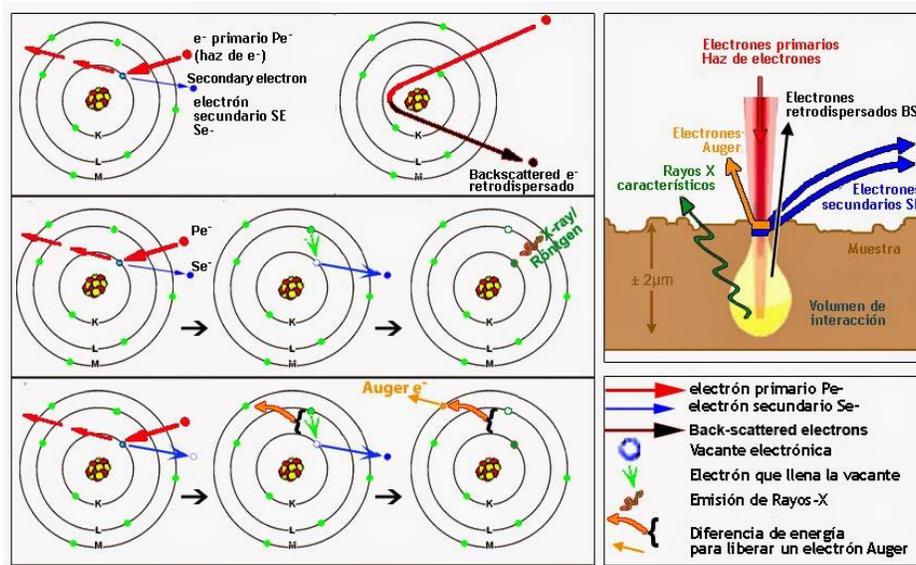


Figura 50. Interacciones que se pueden generar entre el haz de electrones y la superficie de un material. Para el caso de SEM los electrones que nos proporcionan la información son los electrones secundarios. Tomado del sitio: http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Barrido.html

5.5.1.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Las técnicas de microscopia electrónica usan un haz de electrones en lugar de luz. El principio de funcionamiento se basa en la aceleración de electrones en el vacío mediante la diferencia de potenciales eléctricos que van desde los kV hasta los MV, asociados con longitudes de onda cien mil veces más cortas que las de la luz y que permiten las magnificación de hasta 10,000,000 aumentos [130].

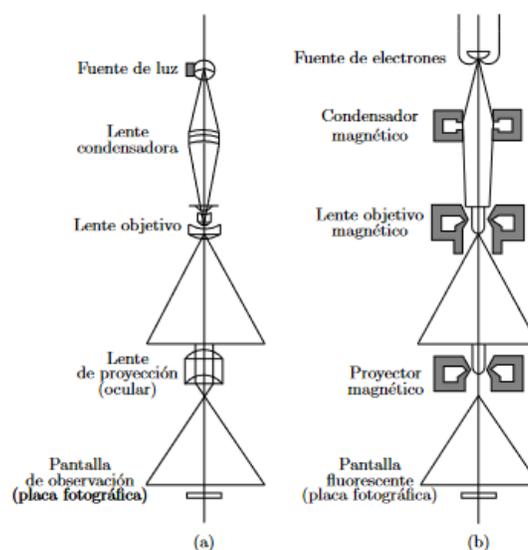


Figura 51. Configuración de los microscopios óptico y de transmisión [130].

La configuración que presenta es muy parecida a la de un microscopio óptico (véase figura 51): presenta una fuente de iluminación, lentes condensadoras y un sistema de magnificación, el cual produce la imagen aumentada por las lentes objetivas.

En la tabla 5, se pueden observar las principales diferencias entre estos dos tipos de microscopio [130]:

	Microscopio óptico	Microscopio electrónico
Longitud de onda	400-800 nm (visible) 200 nm (ultravioleta)	0.0037 nm (α 100kV) 0.0020 nm (α 300kV)
Medio	Aire	Vacío
Lentes	Vidrio	Electromagnéticas
Ángulo de apertura	$< 64^\circ$	0.2 – 0.7°
Observación	Directa	Pantalla fluorescente
Contraste por	Absorción, reflexión y cambios de fase	Dispersión, cambios de fase y difracción
Poder de resolución	0.2 μm (visible) 0.1 μm (ultravioleta)	0.2 nm (punto) 0.1 nm (línea)
Alineamiento y enfoque	Mecánico	Electrónico
Profundidad de foco	0.1 μm – 0.1 m (1 – 1 k)	0.1 – 100,000 m (1 k – 1,000 k)
Profundidad de campo	$< 0.1 \mu\text{m}$	$< 1 \mu\text{m}$
Información	Distribución de densidad de masa	Distribución de densidad de masa, composición química y estructura cristalográfica

Tabla 5. Comparación de las características de un microscopio óptico y un microscopio electrónico de transmisión. Tomado de la referencia [130].

Para el presente trabajo, se empleó un microscopio con una fuente un cañón de emisión de campo para la generación de electrones. En este tipo de fuentes, el cátodo es usualmente un alambre de un monocristal de tungsteno integrado dentro de una punta aguda ($\leq 1 \mu\text{m}$), esta punta presenta un radio tan pequeño que permite la concentración del campo eléctrico. Para la intensidad del campo eléctrico generado en estos sistemas, el ancho y el alto de la barrera de potencial comienzan a reducirse, lo que se denomina efecto de Schottky. Esta barrera de potencial permite a los electrones tunelear directamente a través de ella.

Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra se producen varios tipos de señales, los cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de esta. Estas señales son [131]:

- 1) **Electrones retrodispersados y secundarios.** Este tipo de electrones proporciona información sobre la superficie de la muestra, permitiendo de ese modo obtener una

imagen topográfica de ella. Por otro lado, estos electrones son considerados como la fuente de información para la técnica de microscopia electrónica de barrido, la cual será descrita más adelante.

- 2) **Electrones absorbidos.** Este tipo de electrones pueden emplearse para proporcionar información sobre la resistividad de la muestra.
- 3) **Electrones Auger y rayos X característicos.** Este tipo de partículas dependen de la composición química, lo cual permite realizar el análisis químico del material.
- 4) **Electrones que atraviesan la muestra.** Estos electrones se pueden clasificar en dos tipos:
 - a. **Transmitidos.** Son aquellos electrones que atraviesan la muestra sin desviarse de su dirección incidente, y
 - b. **Difractados.** Son aquellos electrones que sí son desviados.

La lente objetiva emplea los dos tipos de electrones que atraviesan la muestra para llevar a cabo la formación de la imagen. Si en lugar de enfocarse el plano-imagen de la lente objetiva para observar la imagen de la muestra, se enfoca el plano focal de ésta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos que no son más que el arreglo de los haces difractados y transmitidos, dicho arreglo recibe el nombre de patrón de difracción (véase figura 52).

Como se puede observar en la figura, el patrón está caracterizado por un punto muy intenso en el centro (correspondiente al haz transmitido) rodeado de varios puntos (correspondientes a los haces difractados), este patrón permite realizar una caracterización de la estructura atómica del material.

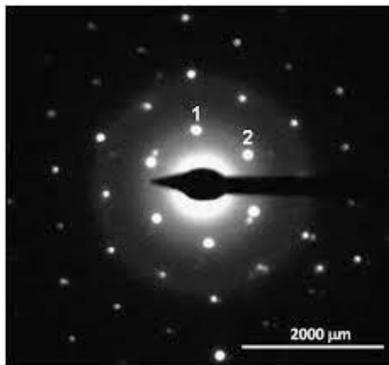


Figura 52. Ejemplo de patrón de difracción de electrones correspondiente a una región monocristalina del óxido de cobre superconductor $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$. Tomado del sitio: <http://www.scielo.org.pe/pdf/rsqp/v75n4/a04v75n4.pdf>

El microscopio electrónico cuenta con tres aperturas:

- 1) **Apertura condensadora.** Con esta apertura se puede obtener un haz de electrones más homogéneo, ya que al no permitir el paso de los electrones que fueron muy desviados del eje óptico, reduce en gran medida la aberración cromática.
- 2) **La apertura colocada después de la lente objetivo.** Esta apertura permite el paso de un solo haz (de todo el conjunto de los haces difractados) y el haz transmitido. Si la imagen se produce dejando pasar solo el haz transmitido, se dice que se tiene una imagen de campo claro. La exclusión de los haces difractados permite determinar el contraste en este tipo de imágenes donde, en las regiones en las cuales se producen los haces difractados se observarán oscuras en una imagen de campo claro. Por otro lado, si la imagen es formada dejando pasar uno de los haces difractados se produce una imagen de campo oscuro. En este tipo de imágenes solo la región de donde proviene el haz difractado seleccionado se mostrará brillante, el resto de la imagen será oscura y de ahí su nombre.
- 3) **Apertura localizada en el plano-imagen.** Esta apertura se conoce como apertura de área selecta y, permite seleccionar con alta precisión el área de donde proviene el patrón de difracción.

5.5.1.4. Microscopia electrónica de transmisión con escaneo (STEM)

La técnica de microscopia electrónica de barrido-transmisión (STEM por sus siglas en inglés) combina los modos de operación TEM y SEM, donde un haz de electrones convergente es enfocado en una pequeña área de la muestra y se escanea por medio de una sonda que se propaga a través de ella para obtener una imagen final.

en la cual un haz de electrones convergente se enfoca en un área pequeña de la muestra, donde se escanea por medio de una sonda de electrones y se propaga a través de ella para registrar la imagen. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, debido a la interacción electrón-materia, la trayectoria de los electrones se dispersa y se registran diferentes tipos de señales en sincronía con la exploración de la sonda, donde la resolución de la técnica depende de dicha sonda [132].

Una de las principales ventajas de esta técnica sobre la de TEM es que la señal generada por los electrones dispersos en ángulos altos en un detector HAADF (siglas que corresponde al

detector de campo oscuro anular de ángulo alto) es químicamente sensible y no necesariamente se requiere de una muestra con una disposición cristalina definida.

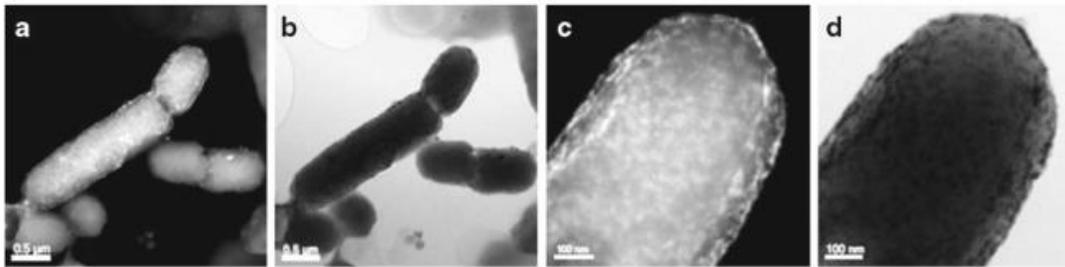


Figura 53. Imágenes STEM de la bacteria *Escherichia coli*. (a, c) campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF), (b, d) BF-STEM.

En la figura 52, se observan ejemplos de imágenes obtenidas mediante la técnica de STEM. La capacidad de generar estos niveles de contraste se conoce generalmente como contraste Z donde, la dependencia del contraste depende de Z^2 (Z corresponde al peso atómico del elemento que causó la dispersión de los electrones).

Los equipos de STEM presentan diferentes detectores los cuales registran los electrones dispersados:

- 1) **Detector BF (o de campo brillante).** Este detector recoge los electrones transmitidos en la trayectoria del haz cerca del eje óptico, este tipo de electrones contiene la corriente total del haz.
- 2) **Detector ADF (o de campo oscuro anular) y el HAADF.** Se utilizan para registrar los electrones dispersos fuera de la trayectoria del haz.

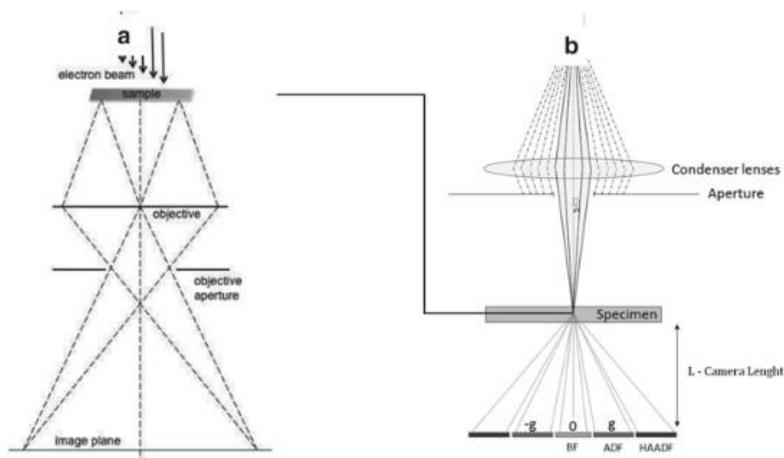


Figura 54. Disposición óptica de configuraciones de (a) TEM y (b) STEM [132].

Para llevar a cabo la obtención de imágenes primero se inicia con el modo TEM para buscar el campo de visión y ajustar la orientación del cristal si es necesario. Siguiendo la configuración inicial en el modo de TEM El sistema se puede cambiar a STEM donde, la iluminación enfocada sobre la muestra debe de ajustarse por el tamaño de la apertura condensada, el tamaño del punto y la longitud de la cámara (L). La longitud de la cámara es la distancia efectiva o el aumento entre la muestra y la posición del plano del detector. El ángulo de recogida depende de la longitud de la cámara del microscopio. Los valores típicos para los detectores ADF y HAADF varían de ~40 y 200 mrad, respectivamente.

Como se mencionó anteriormente, la resolución en STEM depende del tamaño del punto del haz de electrones. Tanto el tamaño del punto como la apertura de la lente del condensador influyen en la densidad de corriente del haz en la muestra y, como consecuencia en la resolución del instrumento.

El detector HAADF cumple con la función de recolectar una gran cantidad de electrones elásticamente dispersos, de tal manera que la intensidad de la señal recolectada por el detector dependerá de la sección transversal de dispersión, y por tanto, del número atómico de los átomos de la muestra.

La interpretación de las micrografías electrónicas no siempre es sencilla, ya que la señal de intensidad que se correlaciona con las posiciones atómicas depende no solo de la longitud de las columnas atómicas paralelas a la dirección del haz de electrones, sino también de la especie química, y en los parámetros del microscopio en el que se obtuvo la micrografía. Por otro lado, esta técnica suele asociarse a la técnica de EDX para realizar un análisis químico del material, de tal manera que se pueda realizar un mapeo de la superficie.

5.5.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

5.5.2.1. Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

También conocida como EDX o XEDS, es una técnica analítica que permite la caracterización química de los materiales mediante un análisis elemental. Normalmente, esta técnica se acopla a los equipos de microscopía electrónica donde, la muestra que es excitada por una fuente de energía (el haz de electrones) disipa parte de la energía absorbida expulsando un electrón (de alguno de los orbitales internos de los átomos) dejando en su lugar un hueco, el cual es ocupado por un electrón de la capas externas de mayor energía donde, continúa

ocupando su posición liberando la diferencia de energía como un rayo X que presenta un espectro característico basado en su átomo de origen. Este fenómeno permite el análisis de la composición de un volumen de la muestra donde, la posición de los picos en el espectro identifica al elemento y la intensidad de la señal corresponde a la concentración de dicho elemento. El rango completo de longitudes de onda se mide y se despliega simultáneamente como un espectro de intensidad contra energía o longitud de onda. Esto se realiza por medio de un detector de estado sólido donde, por cada fotón incidente produce un pulso de voltaje proporcional a su energía. Estos pulsos se clasifican, se miden y son contados para generar el espectro final.

El análisis cualitativo se basa en la discriminación de las energías de los rayos X captados por el detector, conociendo que cada energía es característica de la transición electrónica de los orbitales de cada elemento. Es una técnica más sencilla para elementos con números atómicos más pequeños (a partir del boro) y un poco más complicada para elementos más pesados, ya que el número de energías emitidas va aumentando conforme aumenta el número de orbitales. Para llevar a cabo el análisis de los espectros de las muestras analizadas, se compara el espectro obtenido con una base de datos en la cual las energías de dispersión se encuentran bien definidas y estudiadas. Sin embargo, a veces el análisis presenta ciertos problemas debido al solapamiento de picos ocasionado por la similitud en los valores de energía de los orbitales de los diferentes elementos (véase figura 54). Por ejemplo: la línea M del plomo (2.34 keV), la L del molibdeno (2.29 keV) y la K del azufre (2.31 keV) están tan cercanas que se solapan en el espectro, por lo que hay que considerar estos casos y emplear alternativas para la caracterización de la muestra.

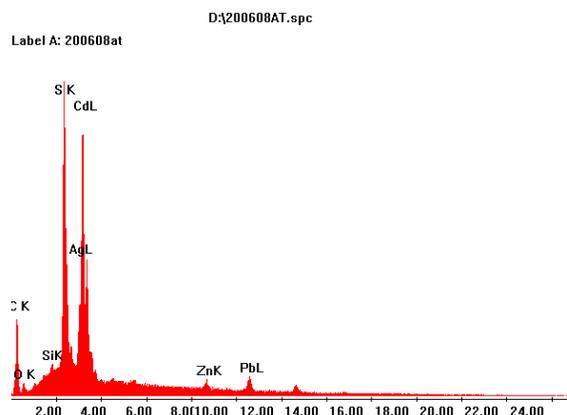


Figura 55. Ejemplo del solapamiento de picos debido a los valores cercanos que hay entre las energías de dispersión de los elementos presentes en una muestra. Tomado de [133].

5.5.2.1.1. EDX en microscopía de transmisión

Como se mencionó anteriormente, el análisis EDX o EDS es una herramienta muy poderosa que permite medir la composición química. Para llevar a cabo el análisis de un material por la técnica de TEM es necesario que las muestras sean muy delgadas, lo que proporciona la ventaja de tener mayor resolución espacial comparado con la técnica de SEM. Sin embargo, presentar una muestra tan delgada para el análisis conlleva a una menor emisión de rayos X, lo cual obliga a que esta deba exponerse a una mayor cantidad de tiempo con el haz de electrones, ocasionando una posible contaminación.

La técnica de TEM-EDS no es considerado un método cuantitativo, sin embargo ayuda a detectar cantidades pequeñas de composición elemental, buscando contaminaciones o defectos. Existen dos modos operativos en esta técnica [134]:

1) análisis elemental de punto / región

En este modo un punto se coloca en un área determinada de la muestra y luego se analiza su composición elemental. El análisis de región es muy similar, excepto que se analiza toda la región donde se enfoca el haz de electrones. El análisis se realiza en forma de espectro, a partir del cual es posible identificar los picos característicos del elemento. Por otro lado, también se puede comparar elementos seleccionados en cuanto a la relación de la señal que aparece en el espectro. Pero este análisis debe tomarse solo como una guía, no como una medida cuantitativa.

2) mapeo elemental

Los elementos se pueden mapear en una imagen TEM para que se puedan diferenciar regiones distintas, en la figura 55 se muestra como ejemplo un mapeo composicional de una muestra que presenta cobalto y oxígeno.

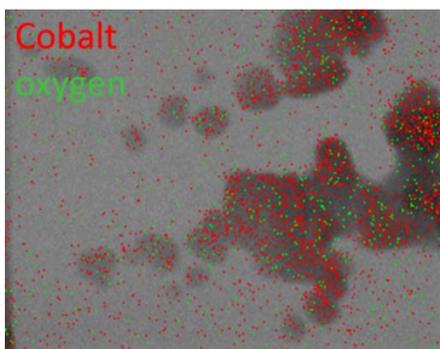


Figura 56. Ejemplo de mapeo elemental de una muestra. Tomado del sitio: <http://www9.open.ac.uk/emsuite/services/tem-eds>

5.5.2.2. FTIR

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, es una técnica que se utiliza para analizar las características vibracionales de moléculas, grupos funcionales y estructuras cristalinas, utilizando diferentes tipos de muestras y diferentes instrumentaciones [135].

El fundamento de esta técnica se basa en la interacción de la radiación infrarroja con la materia. Cuando la radiación es absorbida por la materia provoca la vibración de los enlaces moleculares que la constituyen. Estas vibraciones corresponden a cambios energéticos producidos por las transiciones de los diferentes estados vibracionales que pueden sufrir las moléculas. Estos modos se pueden observar en la figura 56.

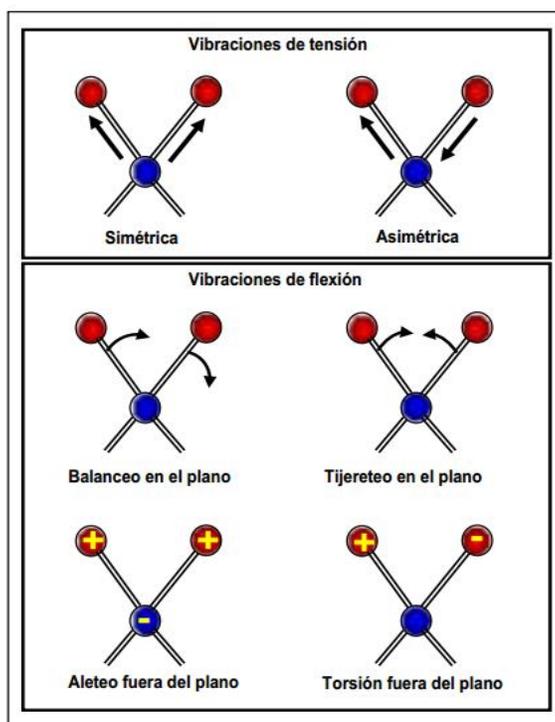


Figura 57. Ejemplos más comunes de vibraciones de enlace en una molécula. Tomado del sitio:

<http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/IR.htm>

La longitud de onda a la cual se absorbe la energía depende de:

- La identidad de los átomos en la molécula;
- La estructura molecular; y
- El enlace de los átomos.

La principal ventaja de ésta técnica es que prácticamente todos los compuestos muestran características de absorción/emisión en la región espectral de IR, por tanto, se pueden analizar tanto cualitativa como cuantitativamente [136]. En el primer caso, las bandas pueden asociarse con grupos químicos específicos, donde los valores de energía en los que aparecen dependerán de las propiedades de las moléculas. En el segundo caso, pueden emplearse las magnitudes de estas bandas para determinar la concentración de dichos grupos.

5.5.2.2.1. FTIR-ATR⁵

Este modo de espectroscopía funciona midiendo los cambios que ocurren en un haz de infrarrojo reflejado totalmente internamente, cuando el haz entra en contacto con una muestra (véase figura 57).

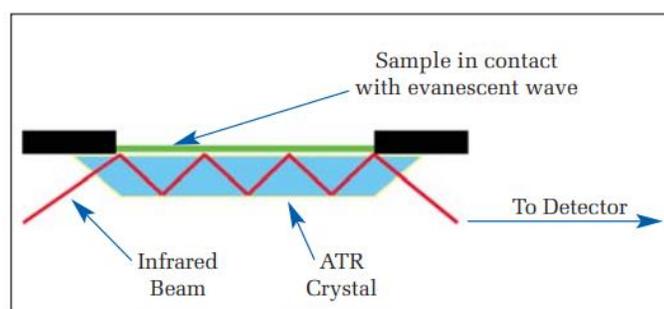


Figura 58. Múltiples reflexiones en un sistema ATR. Tomado de [137]

En un sistema ATR, un rayo infrarrojo se dirige a un cristal ópticamente denso con un alto índice de refracción en un cierto ángulo. Esta reflectancia interna crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal hacia la muestra mantenida en contacto con el cristal. Puede ser más fácil pensar en esta onda evanescente como una burbuja de infrarrojos que se asienta sobre la superficie del cristal. Esta onda evanescente sobresale solo unas pocas micras ($0.5 \mu - 5 \mu$) más allá de la superficie del cristal y dentro de la muestra [137]. En consecuencia, debe haber un buen contacto entre la muestra y la superficie del cristal. En regiones del espectro infrarrojo donde la muestra absorbe energía, la onda evanescente se atenuará o alterará. La energía atenuada de cada onda evanescente se devuelve al haz de infrarrojos, que luego sale por el extremo opuesto del cristal y se pasa al detector en el espectrómetro de infrarrojos. A continuación, el sistema genera un espectro de infrarrojos.

⁵ ATR por sus siglas en inglés, *Attenuated Total Reflection*.

Para que la técnica tenga éxito, se deben cumplir los siguientes requisitos:

- 1) La muestra debe estar en contacto directo con el cristal ATR, porque la onda evanescente o burbuja solo se extiende más allá del cristal $0.5 \mu - 5 \mu$.
- 2) El índice de refracción del cristal debe ser significativamente mayor que el de la muestra o de lo contrario no se producirá reflectancia interna y la luz se transmitirá en lugar de reflejarse internamente en el cristal. Normalmente, los cristales de ATR tienen valores de índice de refracción entre 2.38 y 4.01 a 2000 cm^{-1} . Es seguro asumir que la mayoría de los sólidos y líquidos tienen índices de refracción mucho más bajos.

Por tanto, la técnica de FTIR-ATR es una técnica de muestreo por infrarrojos que proporciona datos de excelente calidad junto con la mejor reproducibilidad posible de cualquier técnica de muestreo por infrarrojos. Ha revolucionado el muestreo IR de sólidos y líquidos a través de:

- Muestreo más rápido
- Mejora de la reproducibilidad de muestra a muestra
- Minimizar la variación espectral de usuario a usuario

Lo más importante es que la adquisición espectral y la reproducibilidad mejoradas asociadas con esta técnica conducen a una construcción de bases de datos de mejor calidad para una verificación e identificación de materiales más precisa. ATR es claramente una técnica extremadamente robusta y confiable para estudios cuantitativos que involucran líquidos [137].

5.5.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

5.5.3.1. Espectroscopía UV-Visible

La espectroscopia ultravioleta-visible mide la absorción de la luz como una función de la longitud de onda (en el rango $\sim 200\text{-}1100 \text{ nm}$). Esta técnica nos proporciona información acerca de las transiciones electrónicas que se producen en un material. La fracción de la luz transmitida está descrita por la ley de Lambert-Beer, que establece que la fracción de la luz medida después de la interacción con la muestra (I , usualmente medida en el modo de transmitancia) frente a la intensidad incidente (I_0) es dependiente de la trayectoria de la longitud de la luz a través de la muestra (L), la sección transversal de absorción (σ) de la

transición, y la diferencia en la población del estado inicial (N_1) y el estado final (N_2) de los niveles de energía electrónicos inicial (E_1) y final (E_2) [138].

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\sigma(N_1-N_2)L} \quad \text{Ec. 1}$$

Esta ecuación a menudo es expresada de una manera más simplificada y se conoce como la ley de Beer:

$$A = \varepsilon cL = \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad \text{Ec. 3}$$

Donde A es la absorbancia, ε el coeficiente de absortividad molar del material, c es la concentración de las especies que absorben la luz, y L es la longitud de la trayectoria de la luz a través de la muestra. La absorbancia se puede normalizar con la longitud de la trayectoria a través del material (por ejemplo, el espesor de una película), produciendo así el coeficiente de absorción α [139]:

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \frac{\ln(10) \cdot A}{L(\text{cm})} \quad \text{Ec. 2}$$

Para semiconductores, la espectroscopia UV-Vis es un método conveniente que ofrece la estimación de la brecha de banda óptica (*band gap*, E_g) de un material, que depende de la transición electrónica (directa o indirecta) de los electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), véase figura 58.

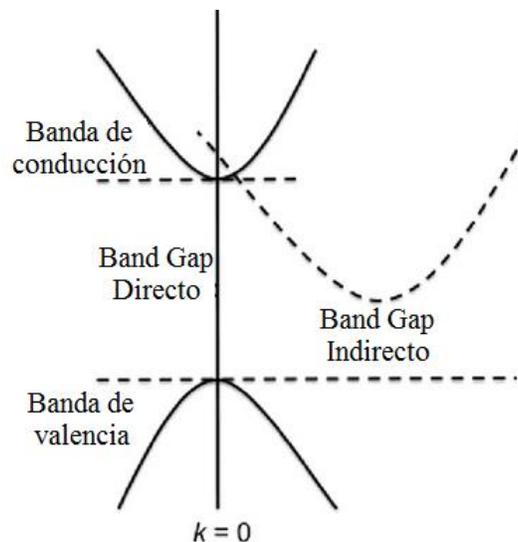


Figura 59. Transiciones electrónicas directa e indirecta de un material semiconductor.

5.5.3.2. Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es la emisión espontánea de luz de un material bajo excitación óptica. Un experimento típico de luminiscencia en semiconductores puede ser dividido en tres pasos [140], como se muestra en la figura 35:

- i. Primero la muestra es excitada fuera del estado fundamental, que es descrito por una banda de valencia completamente llena y una banda de conducción vacía. Aquí, se considera que la excitación óptica será producida por un láser (de pulso o continuo) con una energía media de fotón de $\hbar\omega_{\text{pump}}$. El láser crea pares de electrón-hueco debido a la transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (figura 59a).
- ii. El no equilibrio de la distribución de electrones y huecos tiende a relajarse de nuevo a su estado fundamental. La relajación intrabanda inicial es causada por la transferencia de energía a la red cristalina; es decir, se genera una excitación (paso a paso) que provoca vibraciones en la red (figura 59b), donde a bajas temperaturas los fonones son principalmente ópticos longitudinales (LO) en semiconductores polares, como el arseniuro de galio (GaAs).
- iii. Finalmente, los pares electrón-hueco se recombinan bajo emisión de luz (figura 59c).

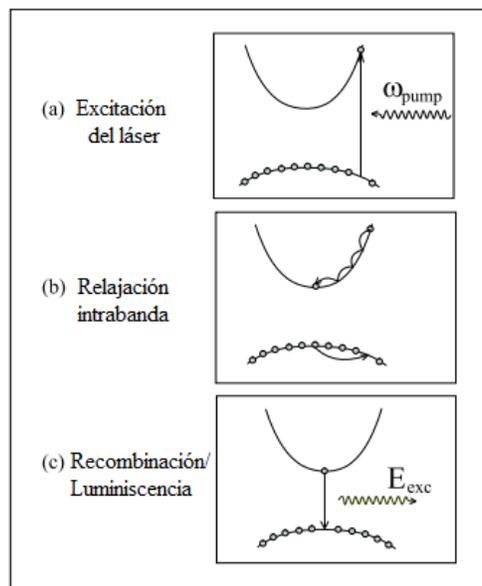


Figura 60. Esquema de los procesos básicos que involucra un experimento típico de luminiscencia.

[140]

La fotoluminiscencia es una técnica versátil y no destructiva. La instrumentación que requiere es bastante sencilla: una fuente de excitación (haz de luz monocromática) y un espectrómetro (representación esquemática en la figura 60).

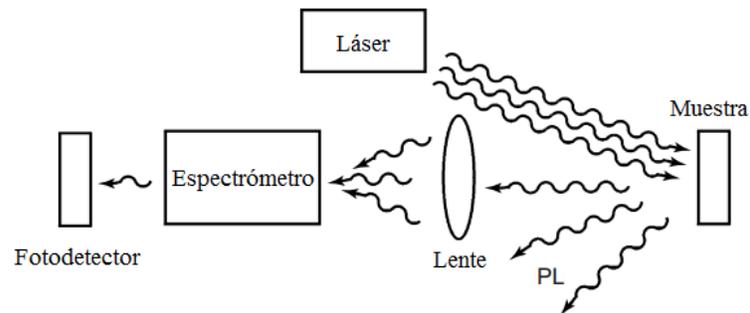


Figura 61. Esquema de un sistema de fotoluminiscencia.

Para materiales muy puros el espectro de emisión muestra bandas correspondientes a transiciones electrónicas entre los niveles vacíos más bajos y los niveles ocupados más altos. En el caso de materiales semiconductores o aislantes la banda de emisión corresponde a la transición a lo largo del band gap y cuando ésta es directa suele ser muy intensa. En materiales con impurezas pueden aparecer bandas debidas a transiciones entre niveles de la impureza y la matriz [141].

CAPÍTULO 6:

Análisis y discusión de resultados

Durante el proceso de crecimiento de los nanoalambres, se demostró que la técnica de PECVD muestra una alta sensibilidad en cuanto a la manipulación de los parámetros de trabajo que afectó directamente la morfología de los nanoalambres formados. Dichos resultados se presentan en el apéndice A como experimentos previos a la obtención de los nanoalambres presentados en esta sección. Cabe mencionar, que los resultados presentados en este apéndice no se incluyen en el análisis del proceso de crecimiento de los nanoalambres ya que muchos de estos sistemas solo se obtuvieron una sola vez y al intentar realizar de nuevo el proceso, no se obtenían los mismos resultados. Sin embargo, se presentan como antecedentes esperando que en un futuro se puedan realizar una mayor investigación de estos sistemas.

A continuación, se presentarán los resultados que garantizaron la reproducción de nanoalambres de silicio empleando estaño depositado por dos vías diferentes. Por practicidad y a manera de realizar una comparación entre las nanoestructuras obtenidas, se plantearán los resultados en 3 secciones:

- 1) Depósito de estaño
- 2) Formación de nanopartículas
- 3) Formación de nanoalambres basados en silicio

Sección 1. Depósito de estaño

En la figura 62 se muestra la formación de películas de estaño depositadas sobre diferentes sustratos de silicio y vidrio por medio de: a) evaporación y b) sputtering y, en la tabla 6 las respectivas condiciones de crecimiento. Como se puede apreciar en la figura 62a, el depósito de estaño por evaporación térmica generó una película de color gris (con aspecto metálico) bastante homogénea y uniforme sobre toda la superficie del portamuestras. Sin embargo, las muestras que fueron obtenidas por sputtering presentaron el depósito de una película poco uniforme (tal y como se observa en la figura 62b). Esta variación de color se puede asociar con el espesor de la película, lo cual indicaría que las películas que se localizan en el centro inferior del portamuestras presentan mayor espesor que las muestras que se encuentran más alejadas de esta zona.

Se determinó el espesor de las muestras mediante la técnica de perfilometría óptica. En el caso de la película de evaporación se demostró un perfil bastante homogéneo a lo largo de la superficie, por lo que se determinó que el espesor de la muestra era de aproximadamente de 50 ± 3 nm.



Figura 62. Depósito de películas de Sn_{evap} y Sn_{sputt} .

	Evaporación	Sputtering
Voltaje [V]	2.706	-----
Corriente [A]	126.6	-----
Flujo de Argón [sccm]	-----	30
Potencia [mW]	-----	45
Tiempo [seg]	15	5
Espesor [nm]	50 ± 3	136 ± 16

Tabla 6. Condiciones de crecimiento de las películas de estaño.

Para el caso de las muestras de sputtering, se observó un perfil bastante aleatorio por lo que se procedió a realizar la medición del espesor mediante la técnica de SEM en sección transversal (véase figura 63). Como se observa en la figura, el depósito de estaño por medio de esta técnica generó la formación de pequeñas estructuras con forma rocosa que presentan diferentes tamaños, por lo que se tomó como valor representativo el observado en la imagen.

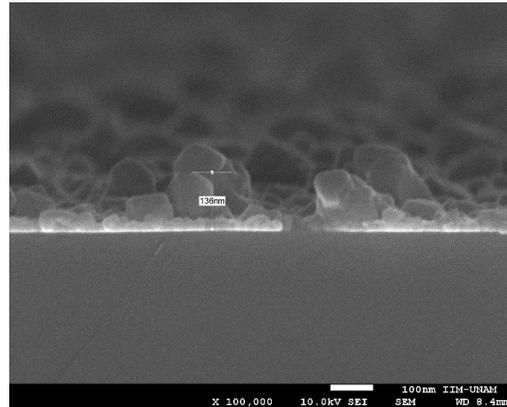


Figura 63. Imagen en sección transversal que revela el espesor de la película de Sn.

Los estudios por microscopía electrónica de barrido de la figura 64 ayudan a corroborar que la muestra depositada por evaporación presenta un depósito mucho más homogéneo que la película depositada por sputtering. Sin embargo, se aprecia la formación de islas con fronteras de granos bien definidas y entre ellas, la formación de pequeñas partículas de estaño, lo cual indicaría que si se realiza el crecimiento con menor tiempo de crecimiento se podría obtener directamente la formación de nanopartículas. Por otro lado la muestra depositada por sputtering muestra la formación de pequeñas estructuras rocosas con caras bien definidas, de diferentes tamaños y alturas.

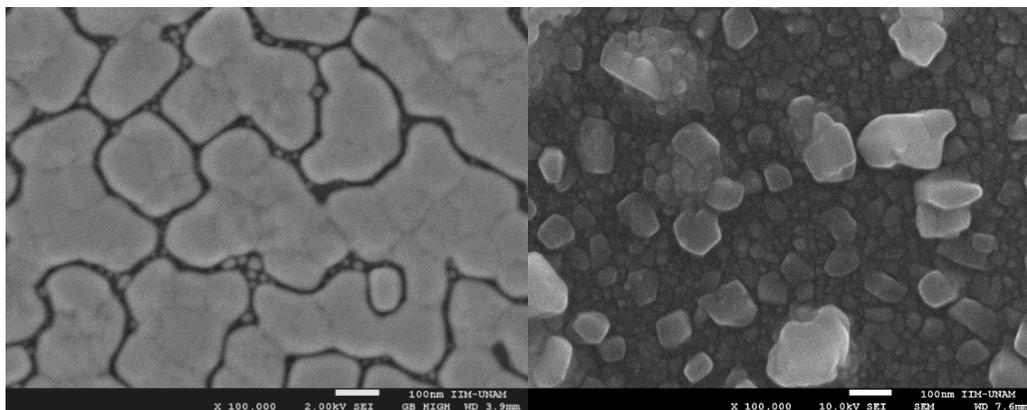


Figura 64. Imagen de SEM a 100,000 aumentos de la muestra de estaño depositada por
a) evaporación térmica y b) sputtering.

Una de las razones que pueden explicar la formación de estas estructuras es debido a la naturaleza de las técnicas. Por un lado, la evaporación térmica se lleva a cabo en condiciones de alto vacío que permiten que las partículas evaporadas puedan moverse libremente a través de un medio de baja densidad molecular hasta llegar a la superficie del sustrato y condensarse para generar la película. Por tanto, el proceso de difusión de las partículas metálicas puede ocasionar el crecimiento de una película homogénea y compacta de estaño metálico. Sin embargo, como se observa en las imágenes de microscopía el tiempo de crecimiento con el que se trabajó en el presente trabajo ocasionó la formación de islas entre las cuales se aprecia la formación de pequeñas partículas de estaño. Como se mencionó anteriormente, esta característica puede permitir la ventaja de obtener nanopartículas de estaño sin la necesidad de un tratamiento térmico.

Sin embargo, la técnica presenta la posibilidad de obtener el óxido metálico como depósito en lugar de la película metálica, la formación de este óxido dependerá de las siguientes razones:

- 1) Abrir la perilla del *shut-off* al momento de observar el color rojo vivo de la resistencia,
- 2) No dejar enfriar apropiadamente las muestras después de haber finalizado el proceso de depósito.

Como se puede observar, estas razones dependen en gran medida del experimentador que en sí de la propia técnica. Sin embargo, dependiendo del equipo empleado para llevar a cabo la formación de la película metálica es posible controlar en buena medida estas razones y garantizar así el proceso de reproducibilidad de las muestras.

Por otro lado, la técnica de sputtering se basa en el bombardeo de partículas (como iones o electrones) sobre un blanco sólido para generar la película. Con base en esta descripción, es fácil suponer que la zona más cercana al blanco presentará un mayor bombardeo de partículas sobre la superficie que puede conllevar a un mayor espesor y, conforme uno se va alejando de la zona del blanco el bombardeo disminuye ocasionando la formación de películas más delgadas. En el presente caso, el blanco queda muy cerca de la zona centro-inferior del portamuestras por lo que si se desean obtener películas más gruesas de estaño, se recomienda usar esta zona. Sin embargo, tal y como lo demostraron los estudios de microscopía, la morfología de las películas también se ve seriamente comprometida durante el proceso de depósito por lo que es necesario considerar por parte del experimentador, la

zona en la que se estarán realizando los depósitos que permitan la reproducibilidad en el proceso de comparación.

De acuerdo con lo reportado en la literatura, existen dos alótropos principales del estaño: a temperatura ambiente el alótropo estable es el β , un metal maleable de color blanco plateado que presenta una estructura tipo tetragonal centrado en el cuerpo (véase figura 65a). Sin embargo, a bajas temperaturas (por debajo de 13.2°C o 55.8°F) se transforma en estaño α , un metal gris con menor densidad el cual presenta una estructura tipo diamante, similar a la del germanio o silicio (véase figura 65b). El estaño α no presenta propiedades metálicas porque sus átomos forman una estructura enteramente covalente en la que los electrones no pueden moverse.

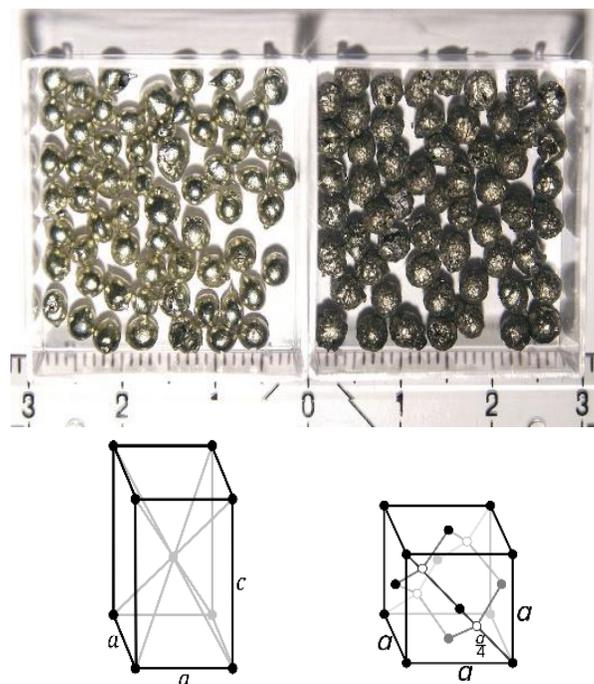


Figura 65. Muestra de pellets de estaño con una pureza del 99.999%, del lado izquierdo se puede observar el estaño blanco o β , debajo de ella se encuentra representada la estructura tetragonal centrada en el cuerpo y, del lado derecho se puede observar el estaño gris o α y su correspondiente estructura cristalina tipo diamante. Tomado del sitio: <https://en.wikipedia.org/wiki/Tin>

Dado a que es posible que se pueda llevar a cabo la formación del óxido de estaño en las muestras depositadas, se realizó la caracterización cristalográfica por medio de la técnica de difracción de rayos X.

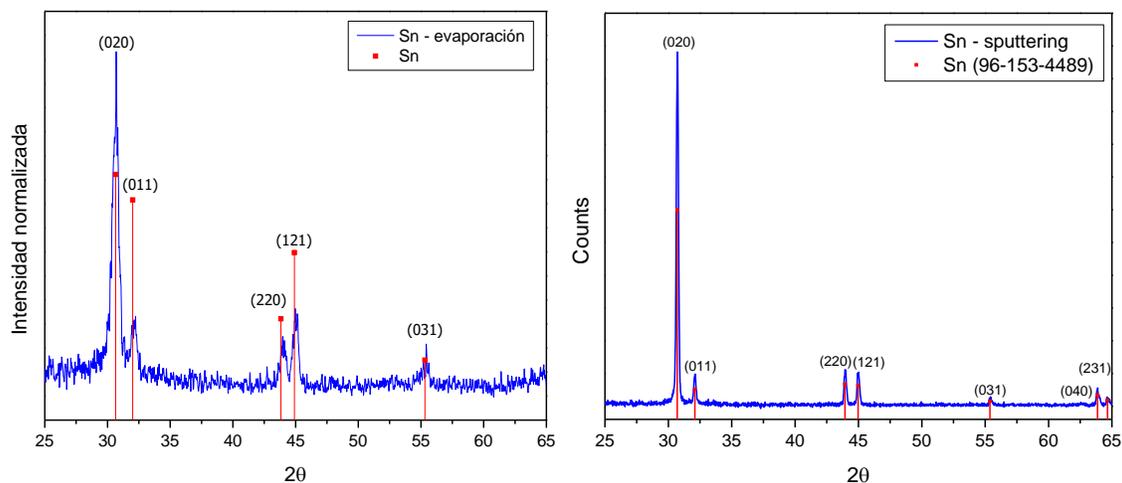


Figura 66. Patrón de difracción de rayos X: a) Sn-evaporación térmica y b) Sn-sputtering.

En la figura 66b, se puede observar el patrón de difracción de rayos X, de acuerdo con lo mencionado en el párrafo anterior, se espera que la fase presente en el estaño sea la β . Así mismo, se puede apreciar, que el patrón de XRD obtenido experimentalmente para ambas muestras (espectro azul) empalma con el patrón de difracción tomado de la base de datos (espectro rojo). Lo que significa, que el estaño que se obtuvo mediante las dos técnicas es metálico y cristalino.

Otro aspecto que se puede apreciar es que para el caso de la muestra depositada por sputtering, el difractograma obtenido demuestra la presencia de picos más finos y definidos que el obtenido para la muestra de evaporación, esto puede atribuirse a la presencia de los pequeños granos que se observaron gracias a las imágenes de microscopia electrónica de barrido corresponden a pequeños cristales de estaño.

Como conclusión de esta primera sección, se puede observar que ambas técnicas ofrecen el crecimiento de películas de estaño metálico y cristalino. Por un lado la técnica de evaporación ofrece la ventaja de obtener películas mucho más compactas y homogéneas de estaño que en comparación con las obtenidas con sputtering. Sin embargo, presenta el inconveniente de que el proceso pierde reproducibilidad debido a que depende más de cómo lleve a cabo el proceso el experimentador.

Por otro lado, la técnica de sputtering ofrece la oportunidad de crecer nanopartículas de estaño conforme se disminuya el tiempo de crecimiento asegurando una alta cristalinidad de

las estructuras. Sin embargo, presenta la desventaja de no obtener un crecimiento homogéneo en un mismo proceso de depósito, por lo que esto puede generar dos opciones:

- 1) La posibilidad de estudiar la comparación en el crecimiento de los nanoalambres con respecto a la influencia del espesor y la morfología de las películas de estaño en un mismo depósito.
- 2) El problema de realizar varios depósitos para realizar el estudio comparativo en el crecimiento de los nanoalambres, ya que para asegurar que los sustratos presentan la misma calidad sería necesario colocarlos siempre en la misma zona de estudio y realizar más de un depósito para ello.

Sección 2. Formación de nanopartículas

Una vez conocida la morfología y distribución de las películas de estaño depositadas, las muestras se introdujeron dentro del equipo de PECVD con las condiciones de la tabla 7 para la generación de nanopartículas de estaño que serán empleadas para llevar a cabo el crecimiento de los nanoalambres.

	Ataque de plasma
Temperatura [°C]	400
Presión [mTorr]	500
Flujo de Hidrógeno [sccm]	80
Flujo de Diclorosilano [sccm]	----
Potencia [W]	100
Tiempo [min]	3

Tabla 7. Condiciones de ataque de plasma.

La micrografía de la figura 67a muestra la formación de nanopartículas de estaño con una forma prácticamente esférica. El diagrama de distribución de frecuencias de la figura 67c muestra que la formación de estas nanopartículas fue bastante homogénea y que presentan un tamaño promedio de 44 ± 14 nm. Sin embargo, si se observa con mayor detalle la figura 67a se pueden observar pequeños espacios vacíos o huecos sobre la superficie del material, como si las nanopartículas que se encontraban en esa zona fueran removidas. Algunas de las razones que pudieron generar estos huecos en la muestra son:

- 1) Las condiciones de trabajo que fueron empleadas para llevar a cabo el ataque con el plasma de hidrógeno fueron muy agresivas para la muestra, logrando remover las pequeñas nanopartículas que se habían generado,
- 2) Al apagar el plasma, las partículas gaseosas que se formaron (producto de las reacciones químicas generadas dentro de este), pudieron haber colisionado con la muestra llevándose las nanopartículas que se encontraban débilmente enlazadas en el sustrato,
- 3) Al sacar las muestras de la cámara de reacción y estar en contacto con el medio ambiente, las nanopartículas de estaño débilmente enlazadas pudieron ser arrancadas por la interacción entre las partículas presentes en el aire y la muestra.

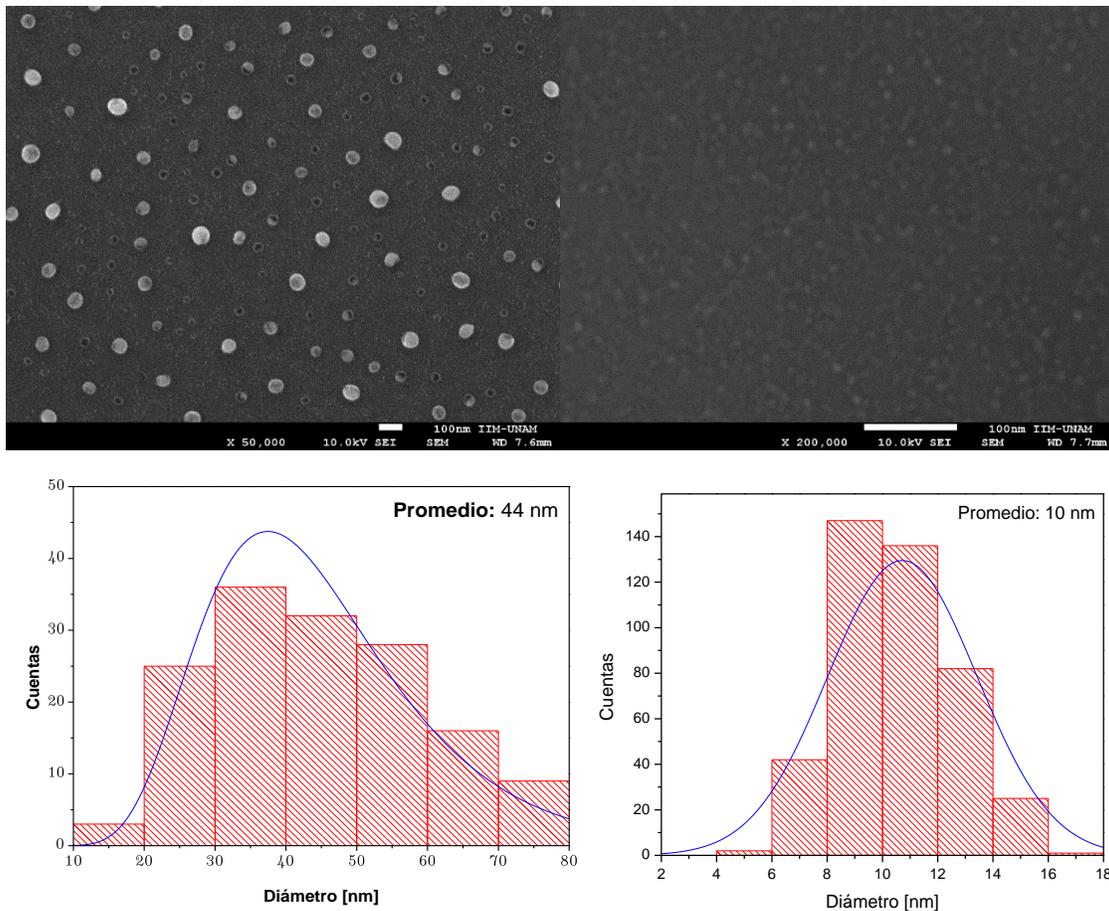


Figura 67. Formación de nanopartículas de estaño metalico a) evaporación térmica y b) sputtering.

La micrografía de la figura 67b muestra el caso de la formación de nanopartículas partiendo del estaño que fue depositado por sputtering. En este caso, se puede apreciar que las

condiciones experimentales que fueron empleadas para llevar a cabo el ataque con plasma de hidrógeno fueron más agresivas, al grado de disociar toda la película en pequeñas nanopartículas con tamaño promedio de 10 ± 6 nm (véase el diagrama de distribución de tamaños de la figura 67d).

Sección 3. Formación de nanoalambres

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Para llevar a cabo el estudio de la formación de nanoalambres de silicio se realizó el proceso de manera in-situ, es decir, se generaron las nanopartículas y enseguida el crecimiento. Esto con la intención de eliminar posibles contaminantes u otras especies que puedan afectar el crecimiento de los nanoalambres. En la tabla 8 se encuentran las condiciones de trabajo que se llevaron de manera continua para llevar a cabo el proceso.

	Ataque de plasma	1° fase (CVD-térmico)	2° fase (CVD-plasma)
Temperatura [°C]	400	400	400
Presión [mTorr]	500	-----	500
Flujo de Hidrógeno [sccm]	80	-----	-----
Flujo de Diclorosilano [sccm]	-----	15	15
Potencia [W]	100	-----	5
Tiempo [min]	3	~ 30	15

Tabla 8. Condiciones de empleo para el crecimiento de nanoalambres basados en silicio.

En la figura 68 se puede apreciar la formación exitosa de estructuras que presentan forma de alambres o cilindros sobre los sustratos de silicio, partiendo de un compuesto clorado y estaño como catalizador. Se observa que en ambos casos se crearon estructuras con forma cilíndrica con una distribución completamente aleatoria.

En el caso de las muestras de estaño que fueron depositadas con evaporación térmica, en las figuras 68a se puede apreciar que se formó una alta densidad de nanoalambres. De acuerdo con el histograma de frecuencias de la figura 69a el diámetro promedio que presentaron

estos NW's es de 460 ± 37 nm. Por otro lado, la imagen de la figura 68b muestra con mayor detalle la generación de pequeños bordes sobre la superficie de cada nanoalambre.

En el caso de las muestras que emplearon el estaño depositado por sputtering, la figura 68c también demuestra que se formó una alta densidad de nanoalambres. El diagrama de distribución de frecuencias de la figura 69b, en esta ocasión demuestra que los nanoalambres crecieron tal que alcanzaron un diámetro promedio de 390 ± 88 nm. En esta ocasión la imagen de la figura 68d muestra con mayor detalle que la superficie de los nanoalambres generados presentan bordes circulares mucho más definidos que los que se formaron con las muestras de estaño depositado por evaporación.

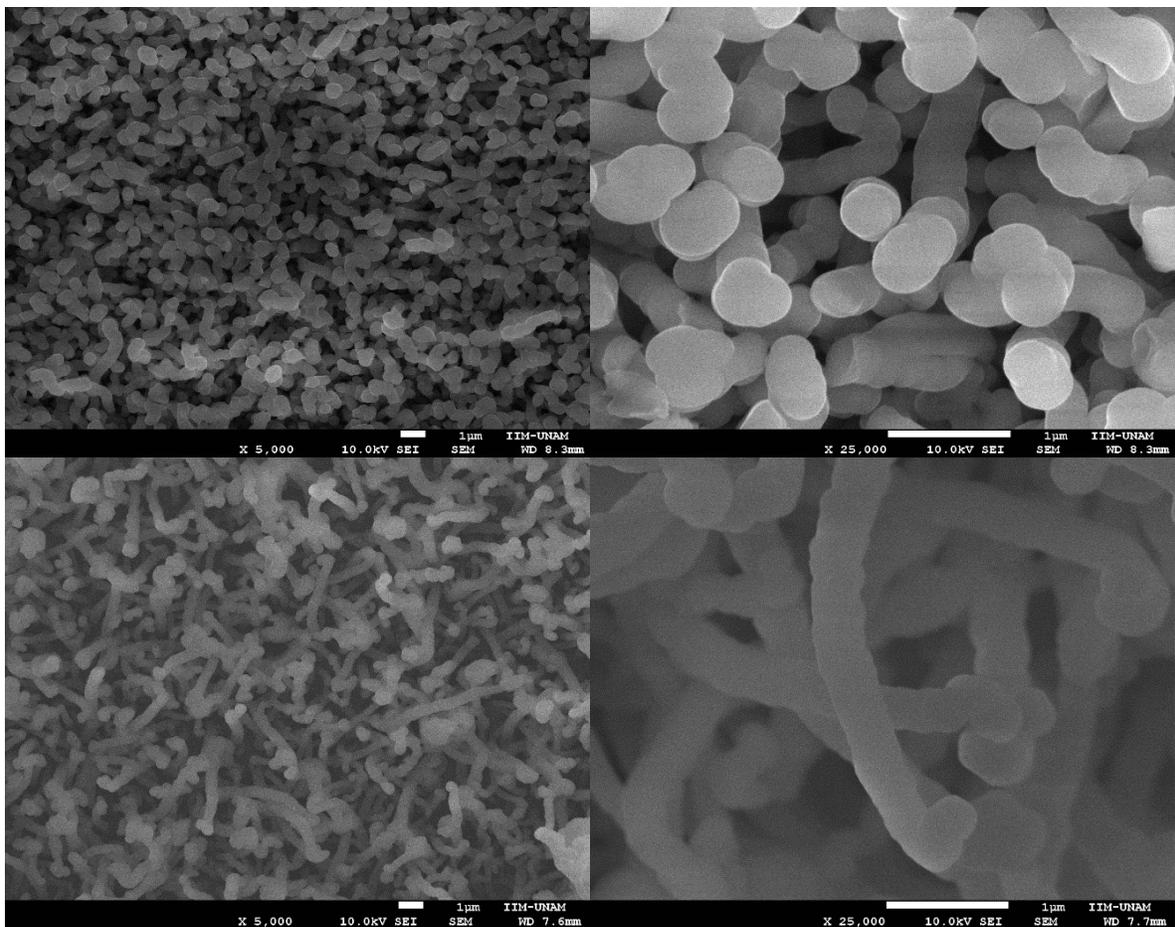


Figura 68. a) Imagen obtenida por SEM que muestra la formación de SiNW's a y b) con sustratos de estaño depositados con evaporación, c y d) sustratos de estaño depositados con sputtering.

Como se puede apreciar, tanto los sustratos de estaño depositados con evaporación y con sputtering demostraron la formación exitosa de nanoalambres de silicio. La principal diferencia radica en la morfología superficial que presentaron los nanoalambres. En el caso de los sintetizados con Sn evaporado se observa que dicha superficie es mucho más homogénea que los sintetizados con Sn de sputtering. Esto puede deberse a la naturaleza de los sustratos de estaño, tal y como se observó en la sección 1 del presente capítulo, el estaño depositado por evaporación fue una película mucho más uniforme que generó una distribución de nanopartículas un poco más dispersa (debido a los fenómenos de coalescencia existentes en este tipo de sistemas), la formación de estructuras con forma rocosa presentó más impacto en el crecimiento de los NW's ya que se aprecia la formación de pequeños pliegues sobre la superficie de estos.

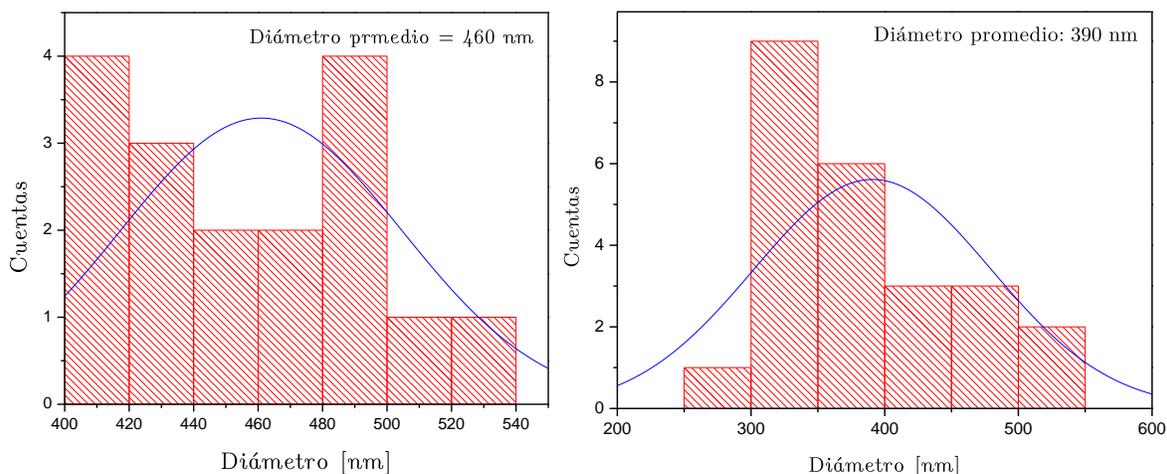


Figura 69. a) Imagen obtenida por SEM que muestra la formación de nanopartículas de Sn y b) distribución de tamaños de dichas nanopartículas.

Para poder llevar a cabo un análisis más cuidadoso sobre los nanoalambres que se formaron, se realizó la caracterización por STEM, en la cual se observó con mayor detalle la estructura interna de los NW's.

En las figuras 70 y 71 se puede apreciar que el proceso de crecimiento de los NW's se llevó a cabo en dos fases que permitió la formación de un sistema del tipo core-shell, donde el núcleo se observa de un color más oscuro que la coraza. Este hecho, revela con seguridad que la composición química entre el núcleo y la coraza difiere tal que, se logran distinguir dos fases.

Otro aspecto importante que resalta de las estructuras formadas es que no se aprecian las partículas metálicas, esto puede deberse a que en algún proceso del crecimiento el estaño fue extraído del sistema de trabajo o que pueda encontrarse atrapado dentro de la estructura del nanoalambre. Más adelante se retomará esta explicación con las caracterizaciones necesarias para justificar la hipótesis planteada.

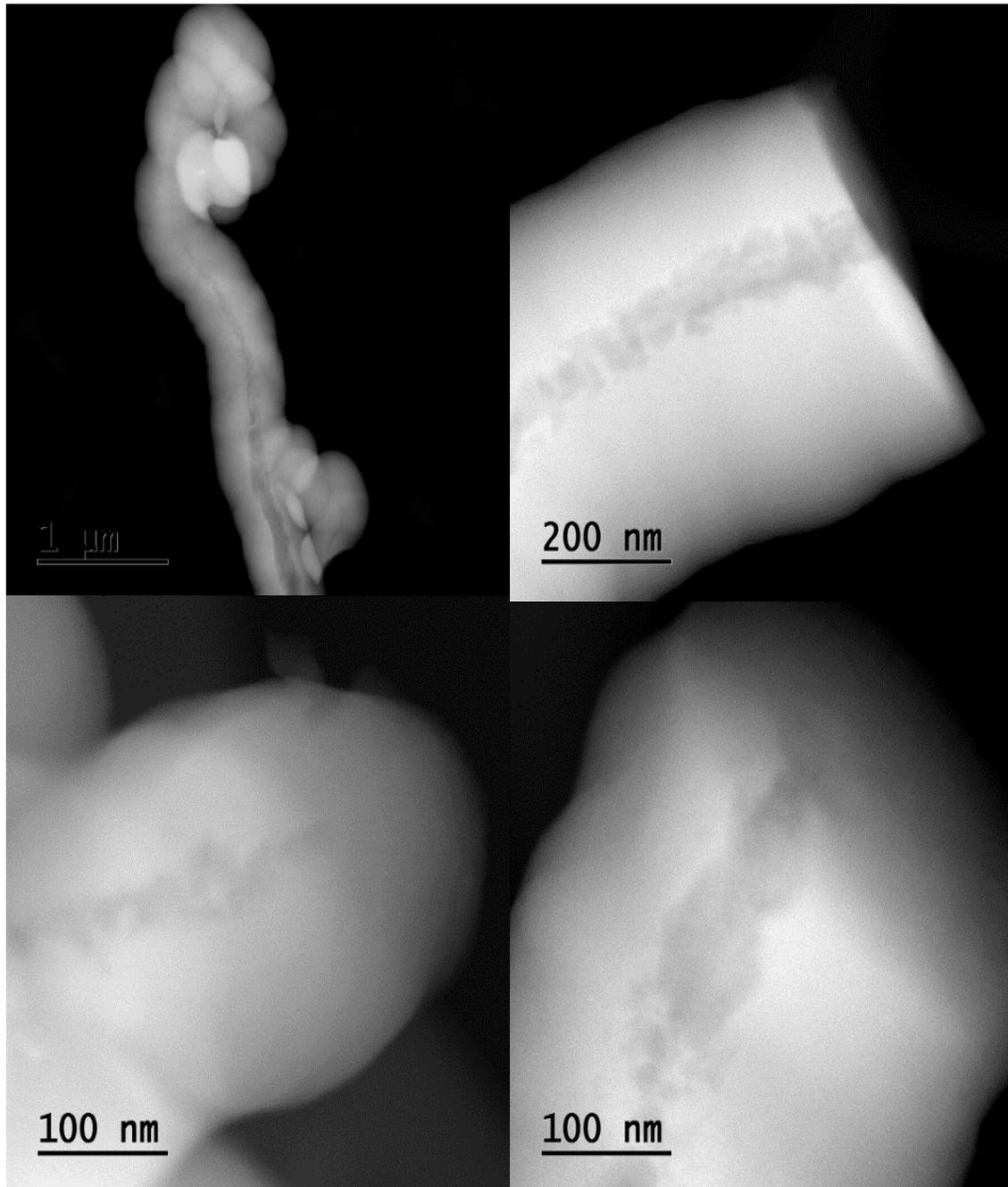


Figura 70. Micrografías obtenidas por TEM de los nanoalambres obtenidos.

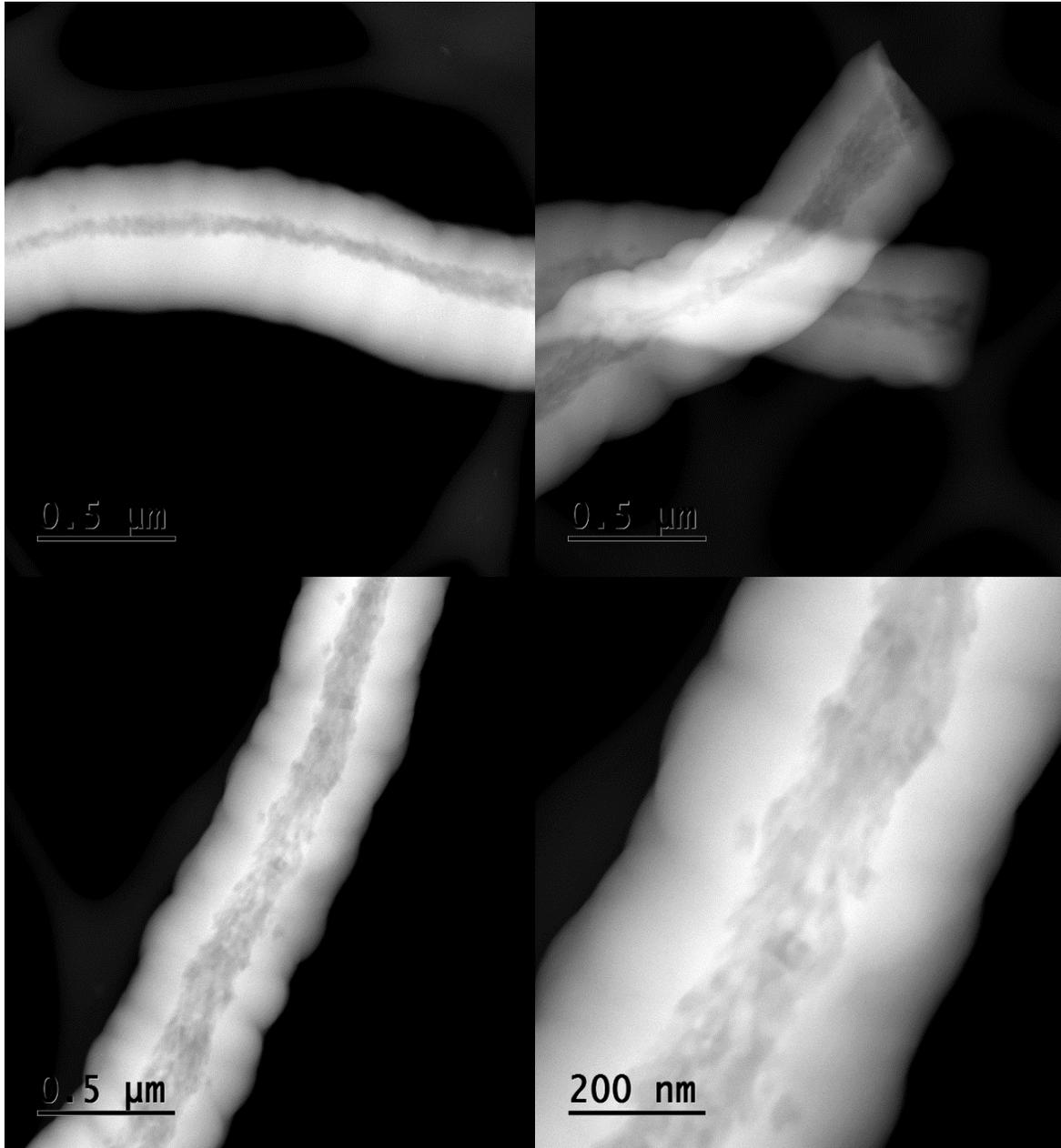


Figura 71. Micrografías obtenidas por TEM de los nanoalambres obtenidos.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

Como se puede observar, la morfología de los sistemas obtenidos no corresponde a una morfología reportada para nanoalambres de silicio por lo que es importante realizar la

caracterización química correspondiente para determinar su composición y saber por qué difiere ésta entre el núcleo y la coraza.

En las figuras 72 y 73 se pueden observar los espectros FTIR-ATR que refleja los enlaces que se encuentran presentes en las muestras de nanoalambres obtenidos. De los espectros se puede decir que los sistemas se componen básicamente de una mezcla de silicio, hidrógeno y oxígeno. Con esta información se puede decir que la superficie se compone principalmente de óxido de silicio (esto debido a los picos localizados en 1040 cm^{-1} correspondientes al modo de estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si, sin embargo, dada la presencia de los enlaces en 2109 y 630 cm^{-1} (correspondientes al modo de doblamiento del enlace Si-H) y el pico en $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ (relacionado con el enlace Si-OH).

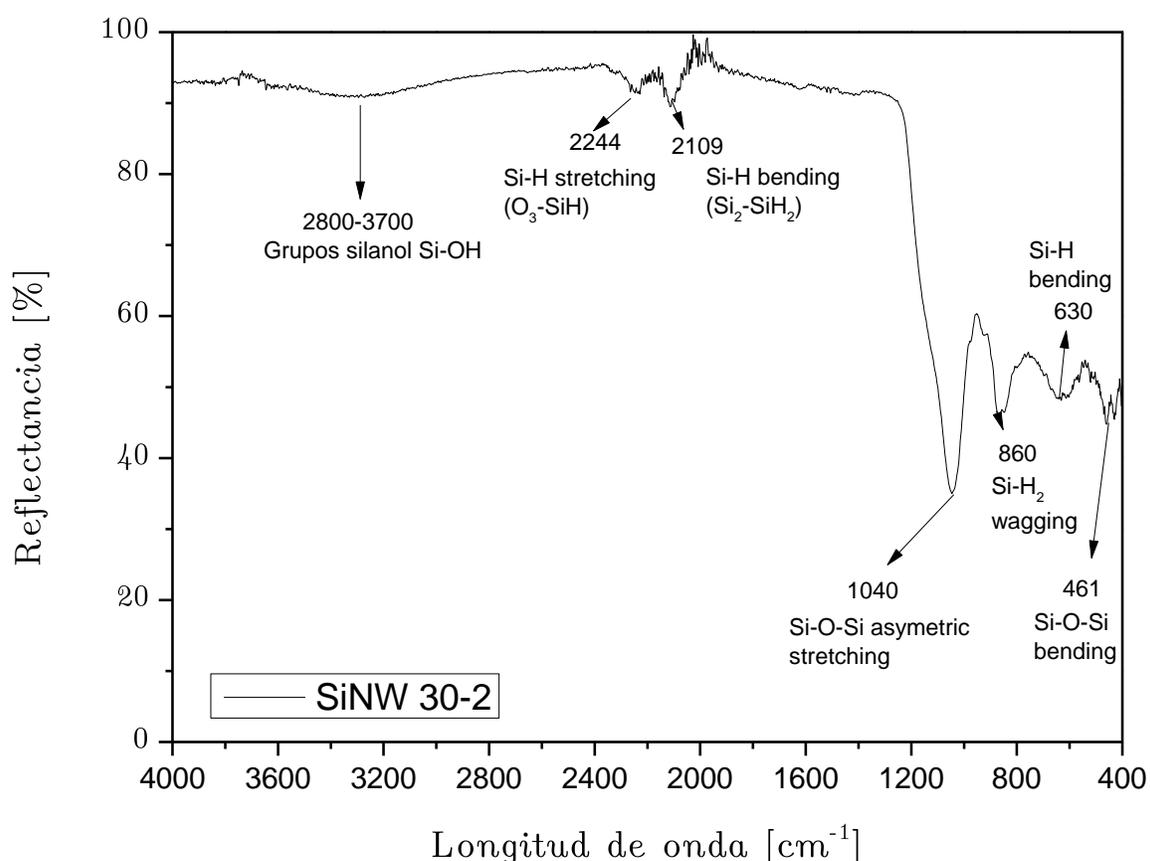


Figura 72. Espectro FTIR-ATR de los nanoalambres obtenidos con las muestras de S_{evaporado}.

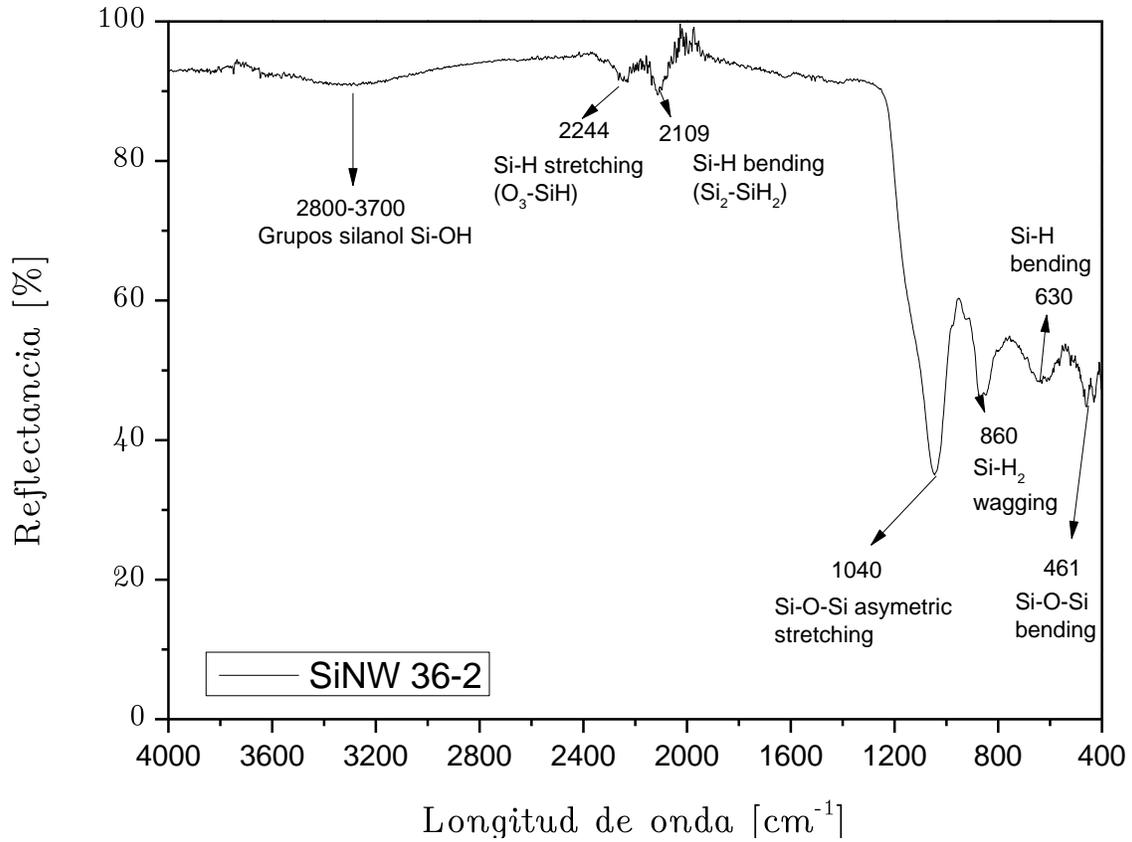


Figura 73. Espectro FTIR-ATR de los nanoalambres obtenidos con las muestras de Sn_{sputtering}.

Para complementar la caracterización química y poder realizar el análisis correspondiente, se realizaron mediciones por EDS mediante la técnica de STEM las cuales se pueden observar y en las figuras 74 y 75.

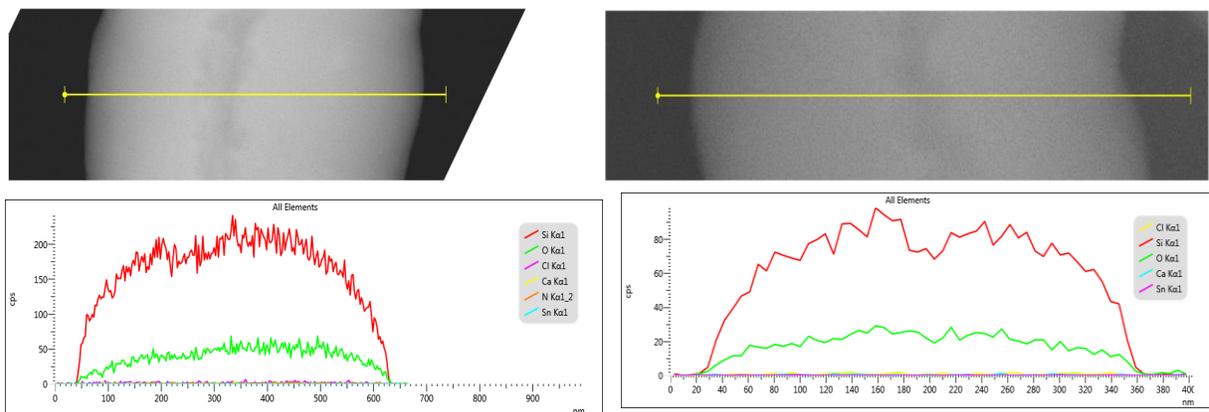
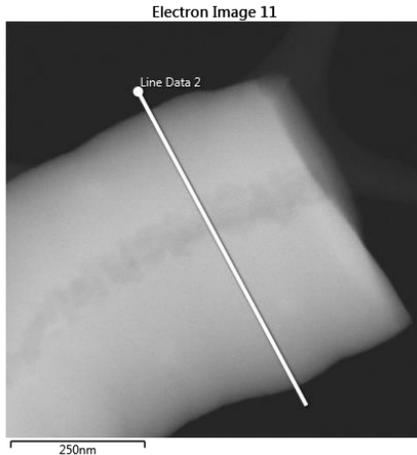
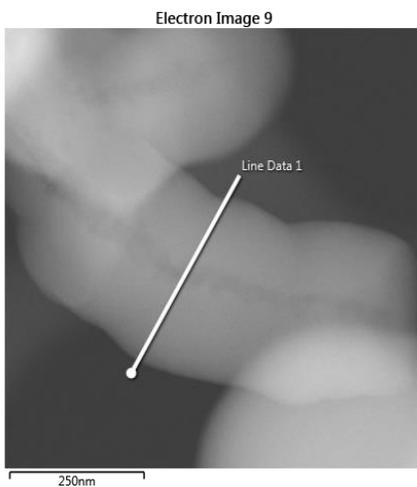


Figura 74. Análisis por EDS de los nanoalambres basados en silicio de las muestras con Sn_{evaporado}.



Elemento	Wt %	Wt % sigma	% atómico
Oxígeno	31.54	0.34	44.75
Silicio	67.97	0.35	54.93
Cloro	0.49	0.06	0.31
Estaño	0	0	0
Total	100		100

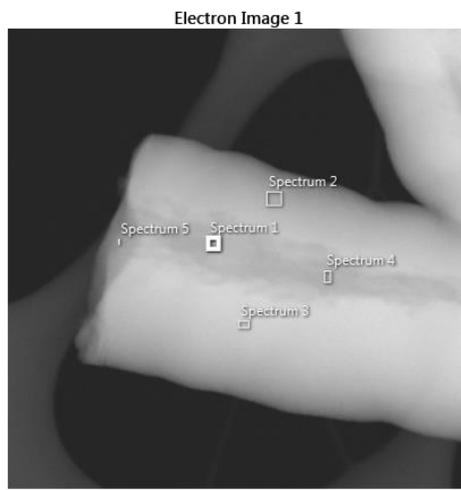


Elemento	Wt %	Wt % sigma	% atómico
Oxígeno	34.60	0.68	48.26
Silicio	64.70	0.82	51.40
Cloro	0.48	0.10	0.30
Estaño	0.22	0.83	0.04
Total	100		100

Figura 75 y Tabla 9. Análisis de EDS sobre la base y la superficie de un nanoalambre de Sn_{evaporado}.

Los estudios realizados mediante la técnica de STEM permite dilucidar un poco la composición en un nanoalambre. Como se aprecia en las imágenes de la figura 74 la composición a lo largo del nanoalambre consta principalmente de óxido de silicio, pero dada la proporción que se aprecia en los espectros de análisis de EDS podría decirse que es un óxido de silicio rico en silicio.

Se buscaron rastros de cloro, ya que al emplearse el diclorosilano, era de esperarse que se pudiera encontrar cloro sobre la superficie o en el interior del alambre. Sin embargo, gracias al complemento de estas técnicas, se logró determinar que el contenido de cloro presente en la muestra prácticamente es despreciable, es decir el con este mecanismo de crecimiento se lograron obtener nanoalambres basados en óxido de silicio.



ESPECTRO 1			
Elemento	Wt %	Wt % σ	% at.
Oxígeno	37.30	0.74	51.12
Silicio	62.40	0.92	48.72
Cloro	0.26	0.09	0.14
Estaño	0.07	1.09	0.01
Total	100		100

ESPECTRO 2			
Elemento	Wt %	Wt % σ	% at.
Oxígeno	33.97	0.74	47.69
Silicio	64.99	0.98	51.96
Cloro	0.35	0.09	0.22
Estaño	0.69	1.16	0.33
Total	100		100

Figura 76, tabla 10 y 11. Análisis EDS de los nanoalambres obtenidos mediante estaño depositado por sputtering, así como sus respectivos valores de porcentaje en peso y atómico.

Se realizó el mismo análisis para las muestras de Snsputtering, las imágenes de la figura 76 muestran como varía la composición entre el centro del NW y la coraza. Como se puede apreciar, el punto 1 que corresponde al centro de la nanoestructura presenta menor contenido atómico de silicio comparado con el espectro del punto 2, el cual se localiza en la coraza del nanoalambre. Estos resultados indican que el centro se encuentra más saturado de oxígeno que la coraza.

En la sección 6.1. se retomarán algunos de los resultados aquí planteados para poder dar una explicación del posible mecanismo de crecimiento que llevó a la formación de estos sistemas.

CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

Se realizó la caracterización óptica de los nanoalambres formados, donde, se puede apreciar en la figura 77 y 78 los espectros de reflectancia y absorbancias que presentan las nanoestructuras.

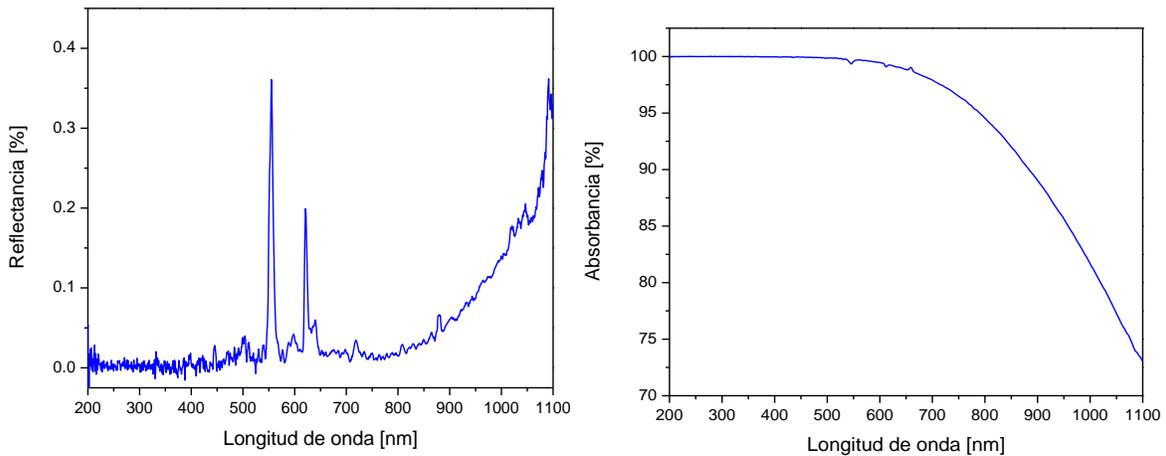


Figura 77. Espectros de reflectancia y absorbancia obtenidos mediante espectroscopia UV-vis de los nanoalambres obtenidos con Sn_{evaporado}.

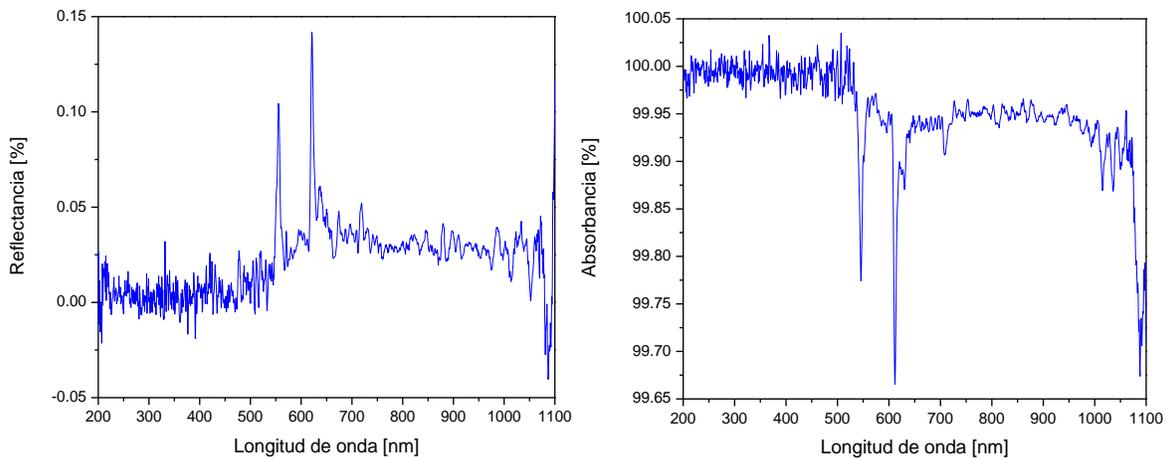


Figura 78. Espectros de reflectancia y absorbancia obtenidos mediante espectroscopia UV-vis de los nanoalambres obtenidos con las muestras de Sn_{sputtering}.

De la figura 77, se puede observar que los espectros obtenidos para la reflectancia de los nanoalambres muestran dos señales clavadas en 550 y 630 nm, aproximadamente. Se pensó que originalmente era una falla del equipo de medición, pero se realizaron diferentes experimentos que demostraron la presencia de estas señales solo en los espectros de reflectancia. Esto significaría que en los nanoalambres, ya sea afuera o adentro del sistema,

existen componentes que afectan la reflexión de la luz en esos valores de longitud de onda. Sin embargo, el espectro de absorción muestra que en el rango de 200 a 650 nm la absorbancia es máxima para los NW's y por arriba de ~650 nm la absorbancia comienza a decaer tal que los nanoalambres tienden a ser un poco transparentes a la radiación infrarroja.

En el caso de los espectros de la figura 78, se puede observar la presencia de los mismos picos de los que se habló en el párrafo anterior pero en esta ocasión se observa tanto en el espectro de absorbancia como reflectancia. Originalmente, se planteó la posibilidad de que fuera un error cometido por el experimentador o el equipo que se empleó para realizar la medición, sin embargo, se hizo la misma medición con otras muestras equivalentes a las ya obtenidas y se presentó el mismo comportamiento. Esto abre a la posibilidad de ampliar el estudio óptico de dichos nanoalambres, con la finalidad de determinar sus propiedades ópticas en trabajos futuros.

En la figura 79 se puede observar el espectro de fotoluminiscencia obtenido para las muestras. Para los dos casos, se observó una intensa luminiscencia a simple vista, donde los espectros obtenidos mostraron la presencia de un pico máximo en 635 nm (para la muestra de $\text{Sn}_{\text{evaporado}}$) y 651 nm (para la muestra de $\text{Sn}_{\text{sputtering}}$). La luminiscencia de estos sistemas es bastante novedosa ya que de acuerdo con lo reportado en la literatura, los nanoalambres de óxido de silicio usualmente emiten en azul y la de este sistema obtenido parece comportarse como la de un silicio poroso.

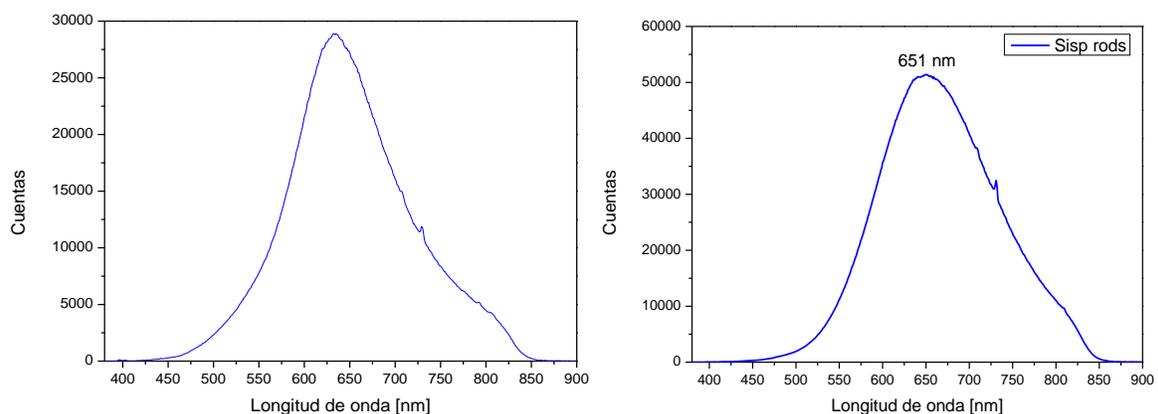


Figura 79. Espectro de fotoluminiscencia de los nanoalambres obtenidos a) $\text{Sn}_{\text{evaporado}}$ y b) $\text{Sn}_{\text{sputtering}}$.

EXPERIMENTOS ADICIONALES

Para determinar lo que se encuentra en el centro y un posible mecanismo de crecimiento, se decidió realizar un experimento extra empleando Sn_{sputt} como catalizador bajo las condiciones reportadas en la tabla 5 de este trabajo pero se disminuyó el tiempo de trabajo a 1 min de ataque de plasma, con la finalidad de observar nanopartículas más grandes de estaño.

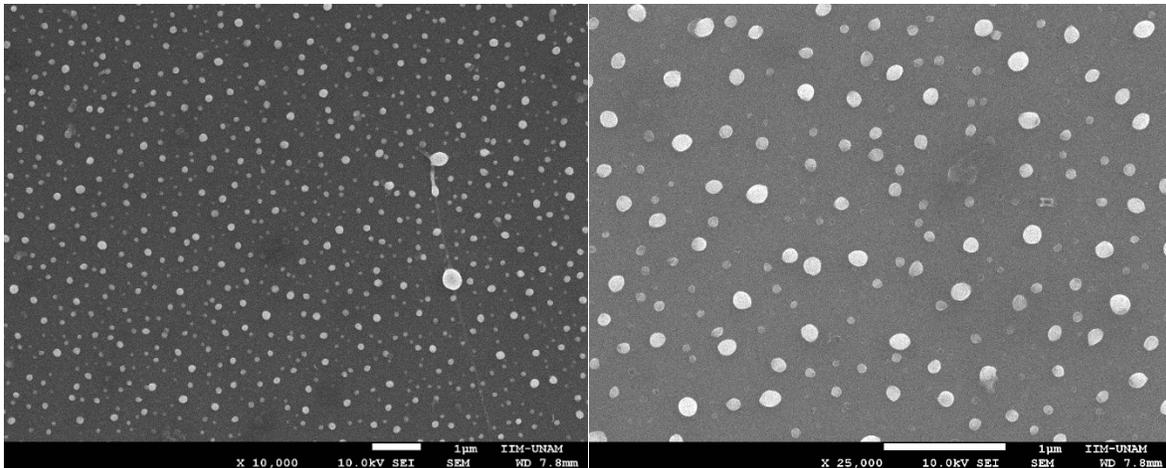


Figura 80. Imágenes obtenidas por SEM para nanopartículas de Sn_{sputt} atacadas con 1 min de plasma de H_2 a) 10,000 y b) 25,000 aumentos.

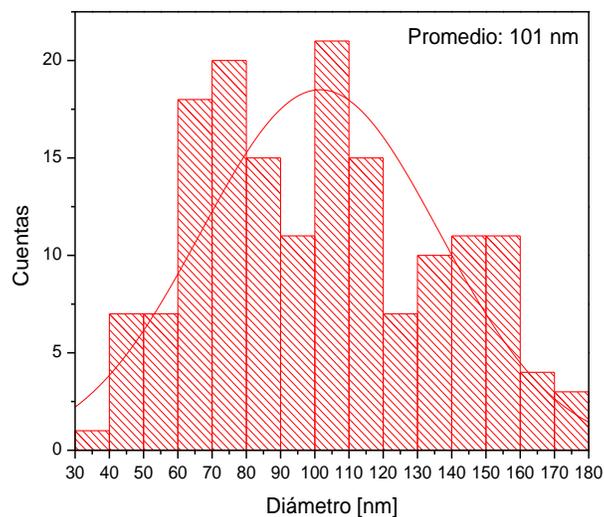


Figura 81. Distribución de tamaños para las nanopartículas de $\text{Sn}_{\text{sputtering}}$.

En las imágenes de la figura 81 se puede apreciar que la formación de nanopartículas de estaño presenta una distribución dual con dos tamaños promedios situados en 80 y 150 nm,

aproximadamente. Esto puede deberse al fenómeno de coalescencia que se mencionó anteriormente.

Con estas partículas se realizó la preparación de una muestra que solo involucrara el primero paso; es decir, solo se realizó el CVD térmico (véase figura 82).

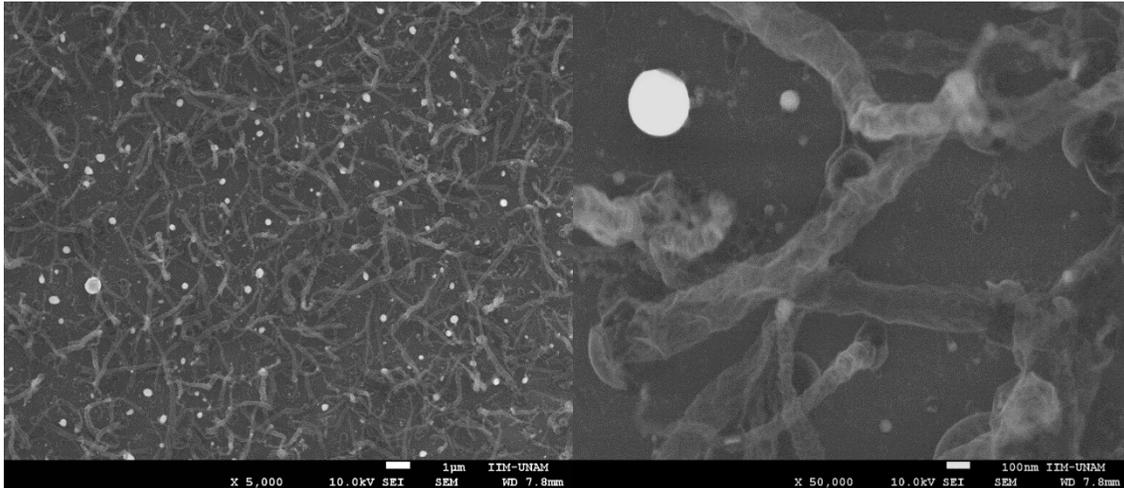


Figura 82. Imágenes de SEM de la muestra preparada solo con CVD térmico.

Se podría decir, que en esta etapa se forman nanoalambres que surgen de la superficie del sustrato y en algunos de ellos, se observa la formación de un pequeño bulto de donde surge el nanoalambre. Así mismo, se observan pequeños puntos brillantes correspondientes a las nanopartículas de estaño que no participaron en el proceso de crecimiento.

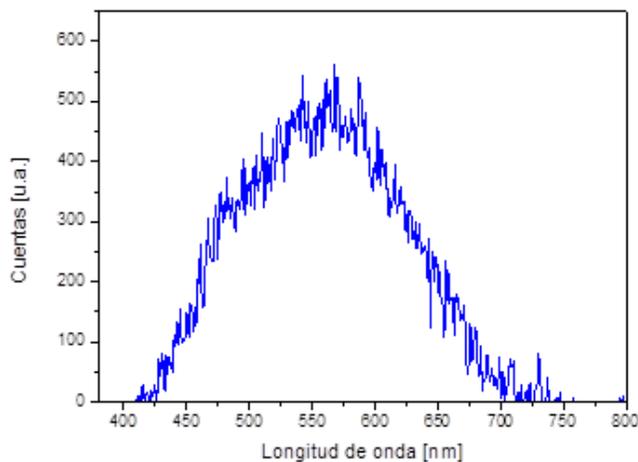


Figura 83. Espectro de fotoluminiscencia de las estructuras obtenidas en la primera etapa.

Se realizó la caracterización óptica de estos sistemas para determinar si la luminiscencia en el rojo se debe al centro o al conjunto de la estructura core-shell. En la figura 83 se puede

observar que el pico de máxima luminiscencia se ubica en 550 nm (2.25 eV, aproximadamente) correspondiente a la zona del verde. Sin embargo, también se aprecia que dicha luminiscencia no es muy intensa, por lo que se asocia a que esta pueda pertenecer a los nanoalambres de óxido de silicio que se forman en la primera etapa.

Se continuó el experimento, ahora realizando la segunda etapa, es decir, el proceso de CVD plasma. En la figura 84, se puede apreciar una fotografía de las muestras obtenidas aplicando dicho proceso.

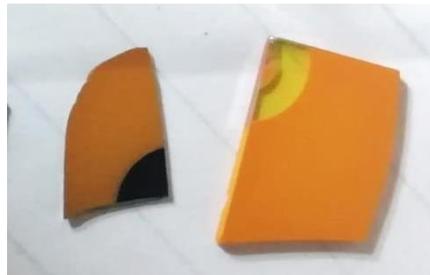


Figura 84. Fotografía donde se aprecia la coloración que tomaron los sustratos sintetizadas con nanoalambres de compuestos de silicio.

Se realizó la segunda etapa del experimento, donde se obtuvieron resultados prácticamente iguales a los ya presentados en esta sección. Sin embargo, en esta ocasión se realizó la caracterización estructural mediante la técnica de microscopía de resolución atómica.

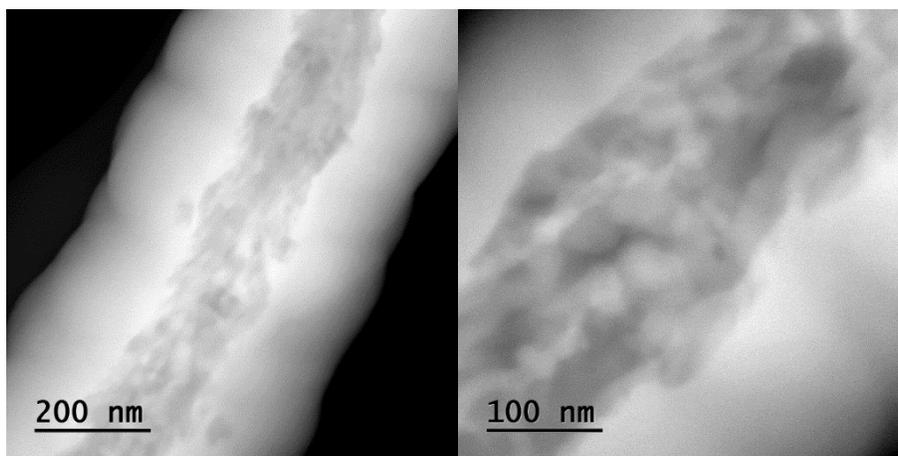


Figura 85. Micrografías de HRTEM que muestran la diferencia existente en la estructura de los nanoalambres obtenidos.

Dada la falta de tiempo y el equipo requerido para poder observar el centro del nanoalambre, se planteó la ruta en la que se desintegrara la coraza de este para realizar

la caracterización microestructural del núcleo. Para ello, se elevó la energía del haz de electrones lo suficiente para poder desintegrar el material.

De acuerdo con las micrografías de la figura 85, el diámetro total del nanowire es de ~ 517 nm mientras el núcleo presenta un diámetro de ~ 179 nm, lo que significa que el diámetro de la coraza es de ~ 338 nm. Como se puede apreciar, el diámetro de la coraza es casi el doble del diámetro del núcleo por lo que fue necesario aumentar el tiempo de exposición del haz de electrones con la muestra. En la figura 86 se pueden apreciar las micrografías del proceso de desintegración de la coraza y la exposición del núcleo.

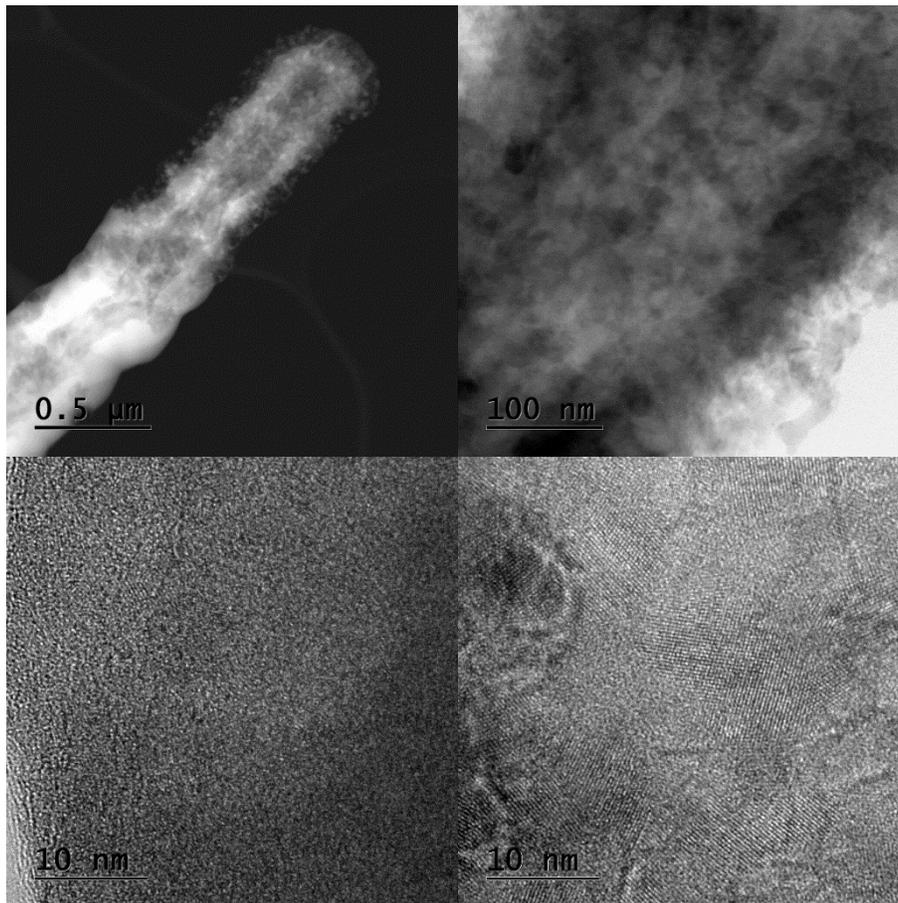


Figura 86. Micrografías donde se muestra como quedó el nanowire tras ser expuesto a la energía del haz de electrones con la intención de exponer el núcleo y poder caracterizarlo estructuralmente.

En las figuras 86c y 86d se observan las micrografías de la caracterización microestructural del núcleo. Como se puede apreciar en las imágenes se observa la presencia de pequeñas zonas cristalinas dentro del nanowire, a las cuales se les determinó el patrón de difracción

de electrones con la ayuda de la transformada inversa de Fourier (FFT) obtenido con el programa Digital Micrograph.

El análisis de la transformada inversa reveló la presencia de un círculo formado por puntos brillantes los cuales se asocian a la presencia de planos cristalinos. Dichos patrones fueron indexados y cotejados con la base de datos de difracción de rayos X para determinar de que están compuestos dichos cristales. Para indexar el patrón se buscaron los puntos más intensos de los círculos los cuales fueron señalados en rojo. El análisis mostró la presencia de los planos (111) y (220) del silicio (ICDD 00-005-0565).

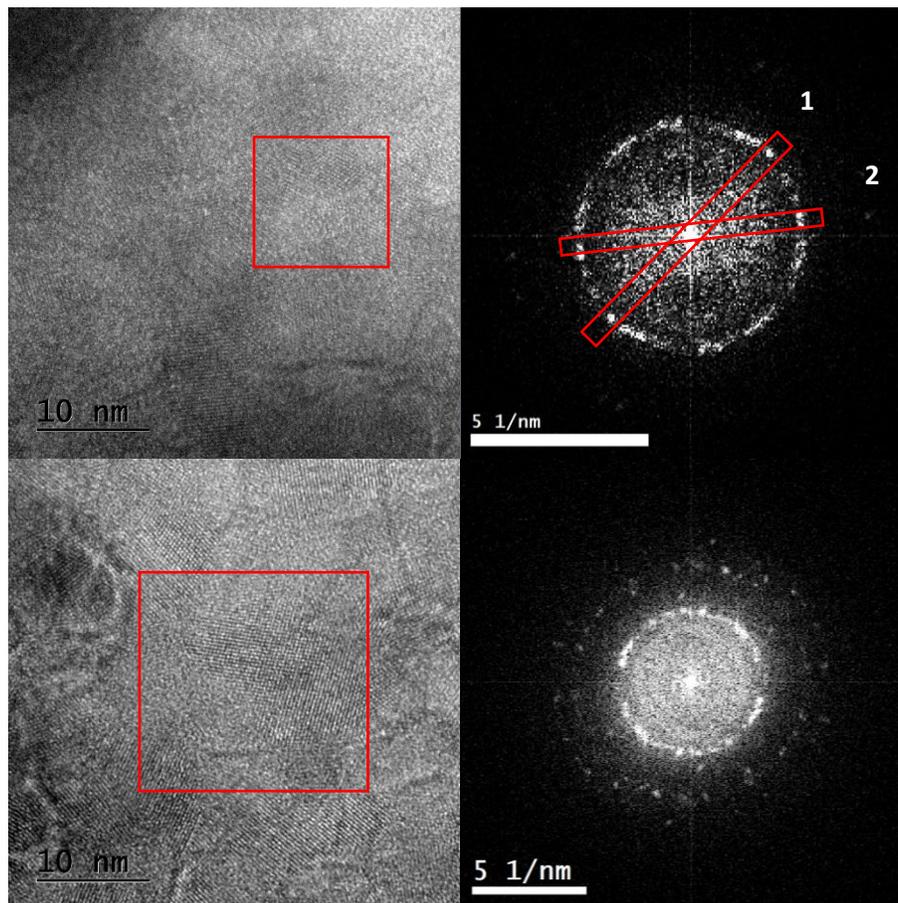


Figura 87. Micrografías y patrones de difracción de electrones de las zonas cristalinas de los nanoalambres.

POSIBLE MECANISMO DE CRECIMIENTO

Como se detalló en la sección 3.1.1. del presente trabajo, el mecanismo VLS consiste en un proceso en el que las nanopartículas metálicas absorben los precursores gaseosos y conducen a la precipitación del silicio en la interfaz líquido-sólido.

Sin embargo, el mecanismo empleado en el presente trabajo es el VLS asistido por plasma donde, gracias a la presencia del plasma se pueden encontrar especies precursoras químicamente activas (como los fragmentos moleculares y radicales libres) y especies energéticas (como electrones, iones y fotones) [142]. Las especies precursoras empleadas para llevar a cabo el crecimiento de los NW's son diclorosilano (SiH_2Cl_2) e hidrógeno (H_2). Dentro del grupo de trabajo en el laboratorio MAVER, se han propuesto diferentes mecanismos que pueden llevar a la formación de nanoestructuras de silicio (véase referencias [118, 142]). De lo reportado, se sabe que una de las reacciones predominantes es la disociación del diclorosilano (véase tabla 12).

Ruta de reacción	Energía de reacción (kcal/mol)
	Hartree-Fock
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiHCl}_2 + \text{H}$	77.4
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiH}_2\text{Cl} + \text{Cl}$	81.0
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_2 + \text{H}_2$	43.4
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiHCl} + \text{HCl}$	65.7
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{Cl}_2$	141.7

Tabla 12. Rutas de reacciones de descomposición y sus energías de reacción [143].

Las especies que surgen de la disociación del SiH_2Cl_2 presentan la forma general $:\text{SiA}_x\text{B}_y$ donde A y B pueden ser átomos de hidrógeno o cloro y se llaman sililenos. De acuerdo con lo que se observa en la tabla 12, la reacción que presenta una alta probabilidad de llevarse a cabo es la que genera la especie SiH_2 y Cl_2 , no obstante, gracias a la energía del plasma es posible encontrar simultáneamente todas las especies que se plantean en las diferentes rutas de disociación.

Considerando las especies presentes en el plasma, se sabe que los radicales sililenos son absorbidos por las gotas de estaño hasta alcanzar una condición de supersaturación de los átomos de Si lo que promueve el crecimiento de los nanoalambres. Sin embargo, uno de los criterios más importantes para llevar a cabo el crecimiento de los nanoalambres es el de Nebol'sin [107], donde se menciona que las gotas metálicas deben de presentar una energía superficial mayor que la que se encuentra en las paredes laterales de los NW's. De acuerdo con lo reportado en la literatura, el estaño tiene una tensión superficial de 0.575 N/m [144], el crecimiento estándar del nanoalambre se ve desafiado por el hecho de que las partículas líquidas tenderán a humedecer las paredes laterales de los nanoalambres de alta energía (típicamente $>1 \text{ N/m}$) y por tanto, no logran mantener el criterio de estabilidad. Sin embargo,

se ha demostrado el crecimiento de nanoalambres asistido en procesos por plasma, empleando metales de baja tensión superficial como el estaño, indio, galio y bismuto.

Debido a la baja tensión superficial que presenta el estaño, durante el crecimiento VLS, las gotas de metal líquido usualmente se encuentran en la punta de los SiNW's y humedecen la superficie de las paredes laterales como se aprecia en la figura 88. Por tanto, al menos durante la fase de crecimiento inicial, debe de existir una coexistencia de una gota de líquido en la parte superior y una capa de humectación ultradelgada en la parte lateral (véase figura 85b). Sin embargo, de acuerdo con lo reportado en la literatura se reporta que la formación de nanoalambres cónicos puede continuar con su crecimiento sin la presencia de la gota del catalizador en la parte superior.

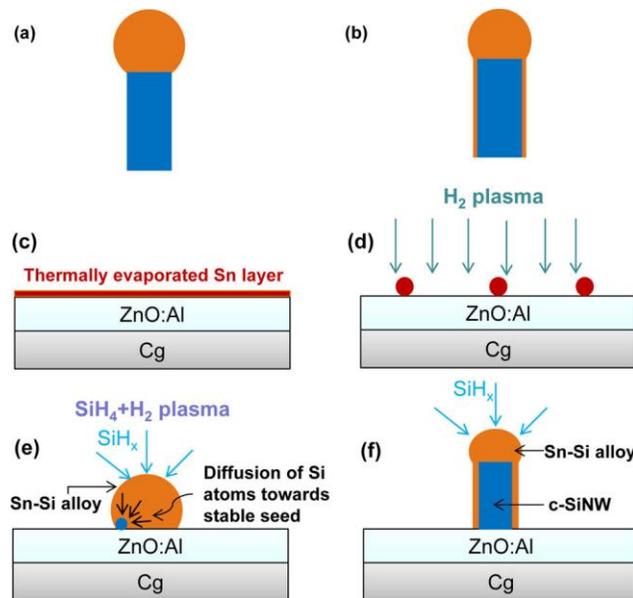


Figura 88. a) Crecimiento estándar de nanoalambres de acuerdo con lo reportado con la metodología VLS, donde empleando un metal de alta tensión superficial se puede observar una gota de metal en la parte superior del alambre, b) los metales de baja tensión superficial como el Sn, In y Bi pueden promover el crecimiento de nanoalambres con la presencia de una capa humectante en la pared lateral junto con la gota metálica en la parte superior, c-f) representación esquemática del crecimiento de nanoalambres asistido por Sn en modo VLS asistido por plasma [107].

De acuerdo con las observaciones experimentales y los antecedentes teóricos, a continuación se plantea el posible mecanismo que condujo al crecimiento de los nanoalambres obtenidos en el presente trabajo:

- 1) Cuando las muestras se encuentran sometidas con la condición: $T_{\text{trabajo}} > T_{\text{eutéctico}}$, la película de estaño se encuentra en estado líquido, lo cual permite que las moléculas en esta fase presenten cierto grado de libertad comparado con el estado sólido. Este grado de libertad permite la generación de espacios dentro de la película que pueden ser susceptibles de ser atacadas de igual manera que las moléculas que se encuentran en la superficie del material.
- 2) Tomando en cuenta que la solubilidad del Si en Sn es muy baja (<10-6% atómico) sobre el rango de temperatura relevante en este estudio, la aleación líquida se denomina aquí simplemente líquido Sn [107]. En las especies SiHCl_2 , SiH_2Cl , SiCl_2 y SiHCl los átomos de cloro pueden reaccionar favorablemente con el estaño generando enlaces del tipo Sn-Cl ($E_{\text{enlace}} = 323 \text{ kJ/mol}$ [145]) lo cual permitiría la sorción de estos grupos sobre la superficie del estaño, logrando que los átomos de silicio de estas moléculas queden como “semilla” para promover así el crecimiento de los nanoalambres.
- 3) Sin embargo, de acuerdo con lo reportado en la literatura, una de las principales reacciones que se llevan a cabo dentro del plasma es la formación de hidrógeno atómico ($\text{H}_{\text{atómico}}$) a partir de hidrógeno molecular [118]. El $\text{H}_{\text{atómico}}$ reacciona favorablemente con el estaño logrando la formación de hidruros de estaño (SnH_x) en forma gaseosa, el cual se extrae por medio del sistema de bombeo que tiene la cámara.

Dadas las condiciones experimentales empleadas en el presente trabajo, la cantidad de $\text{H}_{\text{atómico}}$ que se encuentra en la cámara de reacción es mucho mayor que las especies precursoras de los átomos de silicio por lo que se hablaría de que la probabilidad de que el estaño pueda ser expulsado del sistema debido al bombardeo del $\text{H}_{\text{atómico}}$ es altamente favorecida. No obstante, parámetros como: la presión de trabajo, el flujo y la potencia del plasma indican que no todo el hidrógeno inyectado a la cámara se convierte en $\text{H}_{\text{atómico}}$. También se pueden encontrar otro tipo de partículas como: H^+ y electrones, los cuales pueden colisionar con la superficie y romper los enlaces superficiales, dejando enlaces sueltos que provocan que la reactividad de estos sitios aumente.
- 4) En el caso de las películas de estaño depositadas por **sputtering**, la morfología que se obtuvo permite que sea más susceptible de presentar un mayor ataque con el plasma de hidrógeno debido a la distribución completamente aleatoria de la

superficie, lo que permitió que el $H_{\text{atómico}}$ bombardeara toda la película de estaño al grado de prácticamente desaparecerla, dejando en su lugar pequeñas nanoestructuras de estaño con un diámetro promedio de 10 nm.

- 5) Para el caso en que se forma una película compacta y con una distribución mucho más homogénea a lo largo de la superficie (como lo es el caso de las películas depositadas por **evaporación térmica**), puede lograr la formación de nanopartículas con un tamaño promedio mayor que el obtenido para la muestra depositada por sputtering. Esto puede deberse a que al tener una distribución mucho más compacta las moléculas que fueron más susceptibles de ser atacadas fueron solo las que se encontraban más cerca de la superficie, permitiendo que las moléculas más internas pudieran adquirir un mejor reacomodo entre ellas.

Los puntos descritos anteriormente, permiten comprender la manera en la que las nanopartículas de estaño permiten promover el crecimiento de los nanoalambres. Sin embargo, los nanoalambres que se obtuvieron presentaron una estructura del tipo *core-shell* donde, a continuación se plantea el posible mecanismo que llevo al crecimiento de estos sistemas.

De acuerdo con lo que se presentó en la sección de experimentos adicionales, se puede decir que el crecimiento de los nanoalambres se lleva a cabo en dos etapas:

- a. **PROCESO CVD TÉRMICO.** La primera etapa se llevó a cabo gracias a que las muestras se mantuvieron expuestas a una mezcla de SiH_2Cl_2 donde la temperatura de trabajo dentro de la cámara permitió que esta especie pudiera disociarse tal y como se muestra a continuación:



Los radicales SiH_2 pueden ser absorbidos por las gotas de Sn hasta llegar a una condición de supersaturación de los átomos de Si y promover así el crecimiento del nanoalambre. Las micrografías de la figura 82d muestran claramente la formación de estos nanoalambres y su tendencia a crecer en forma cónica. Este punto estaría apoyando la teoría de que se crea una capa de mojado durante el crecimiento del nanoalambre, donde se sabe que al presentar el estaño líquido una energía superficial menor que las paredes laterales de los nanoalambres, tiende a extenderse en forma de capa de

humectación líquida de metal ultrafino en las paredes laterales, lo que conduce a una pérdida gradual del estaño de las gotas [107].

- b. Proceso CVD asistido por plasma. En esta etapa básicamente se promovieron el resto de las reacciones de disociación del SiH_2Cl_2 , donde ahora se pueden encontrar partículas como H^+ y electrones, los cuales pueden colisionar con la superficie y romper los enlaces superficiales. Las partículas de estaño que no alcanzaron a reaccionar en la primer etapa pueden reaccionar con las especies presentes en el plasma y promover así el crecimiento de nanoalambres aledaños. Es importante recalcar, que en esta etapa ya se encuentran formados los nanoalambres por lo que el crecimiento comienza a llevarse a cabo alrededor la estructura ya formada generando así la coraza del sistema, y por ello, se observa que los nanoalambres presentan una especie de tapa en la parte superior de estos.

Sin embargo, los resultados demuestran que la composición entre el núcleo y la coraza difiere conforme uno se va alejando del núcleo. Para explicar este punto con mayor detalle se apoyará de la siguiente imagen:

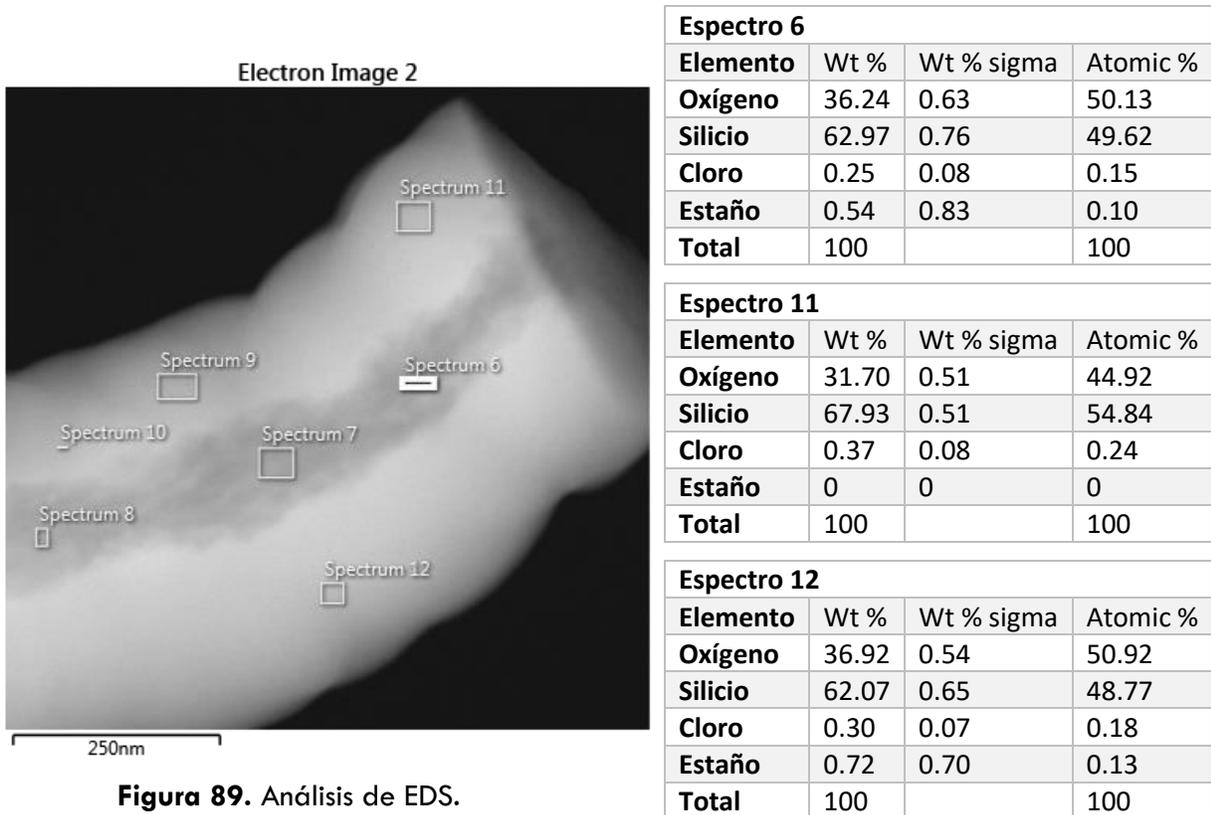


Figura 89. Análisis de EDS.

De las mediciones realizadas, se tomó la decisión de dejar solo las 3 tablas que muestra la figura 89 con la intención de ejemplificar un poco la variación en la composición del sistema. Conforme uno se va alejando del núcleo se encuentra que la mayor cantidad presente es de oxígeno, esto podría explicarse dado a que se sabe que el silicio tiende a oxidarse rápidamente al exponerse al medio ambiente. Esta diferencia en la composición pudo surgir cuando las muestras se mantuvieron expuestas al medio ambiente.

CAPÍTULO 7:

Conclusiones

Se demostró un proceso novedoso y no reportado en la literatura, sobre el crecimiento in-situ en dos pasos de nanoalambres del tipo core-shell con un núcleo de nanocristales de silicio inmersos en una matriz de óxido de silicio y una coraza de óxido de silicio rica en silicio sin la presencia de estaño en la punta, a partir de un precursor clorado como lo es el diclorosilano y empleando estaño como catalizador.

Se lograron determinar las condiciones óptimas para depositar películas de estaño por medio de las técnicas de evaporación térmica y magnetrón sputtering, las cuales pudieran generar nanopartículas que promovieran el crecimiento del sistema de estudio. Así mismo, se demostró que no importa la naturaleza del estaño que se emplee como catalizador, ya sea por evaporación o por sputtering la formación de nanoalambres core-shell fue prácticamente la misma. Sin embargo, el espesor de las películas es un factor muy importante ya que de esto depende seriamente la formación de las nanopartículas y en consecuencia la morfología de los nanoalambres crecidos.

Gracias a las caracterizaciones realizadas y al soporte de los diferentes modelos teóricos que se han planteado para explicar el crecimiento de estos sistemas, se pudo dilucidar el posible mecanismo de crecimiento de nanoalambres, el cual constó básicamente de dos etapas:

- **CVD térmico.** En esta etapa se llevó a cabo la formación de nanoalambres con morfología cónica. Dicha morfología surge de la teoría en la que se crea una capa mojada de estaño conforme va creciendo el nanoalambre. Sin embargo, dada la alta reactividad que presenta el estaño con el hidrógeno atómico es posible que este

comience a desaparecer poco a poco, permitiendo que el crecimiento se pueda llevar a cabo sin la presencia de este metal.

- **CVD asistido por plasma.** En esta etapa se encuentra una mayor cantidad de especies químicas dada la presencia del plasma, las cuales promovieron la generación de una coraza alrededor de los nanoalambres previamente generados.

Durante el crecimiento se apreció la desaparición de las nanopartículas de estaño, las cuales pudieron deberse a tres diferentes mecanismos:

- 1) El Sn puede ser incorporado dentro del nanoalambre. Sin embargo, considerando la solubilidad extremadamente baja del Sn en Si a la temperatura de trabajo, este mecanismo difícilmente puede explicar la desaparición del Sn.
- 2) El Sn puede eliminarse progresivamente de la parte superior de los nanoalambres mediante el ataque de hidrógeno atómico formando un hidruro de estaño volátil.
- 3) Como el estaño líquido tiene una energía superficial menor que las paredes laterales de los nanoalambres, tiene a extenderse en forma de capa de humectación líquida de metal ultrafino en las paredes laterales, lo que conduce a una pérdida gradual del estaño de las gotas.

El presente trabajo se apoyó de los modelos teóricos reportados hasta ahora para dilucidar el mecanismo de crecimiento. Sin embargo, debido a diferentes circunstancias no fue posible realizar los experimentos teóricos necesarios para apoyar el mecanismo planteado por lo que se deja evidencia de la posible investigación futura para el estudio de este sistema teniendo como antecedente que existen diferentes mecanismos que intentan explicar el crecimiento de nanoalambres de silicio, entre los más mencionados se encuentran: VLS, VSS o SLS (tal y como se describió en el capítulo 3), sin embargo como se observa el mecanismo planteado aquí no obedece los mecanismos ya planteados, por lo que se requiere de un estudio más profundo para determinar si el crecimiento consta de la combinación de los mecanismos ya existentes o es un nuevo mecanismo.

Así mismo, las caracterizaciones ópticas arrojaron que este tipo de sistemas presenta un comportamiento peculiar en los procesos de absorción, así como una emisión intensa y estable en la región de longitud de onda roja, lo que ocasiona que estas nanoestructuras puedan aplicarse para diferentes aplicaciones optoelectrónicas, incluyendo las celdas solares.

CAPÍTULO 8:

Referencias

Bibliográficas

- [1] M. Shao, D. Duo, and S. Lee, "Silicon Nanowires – Synthesis, Properties and Applications," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 27, pp. 4264–4278, 2010, doi: 10.1002/ejic.201000634.
- [2] H. Gleiter, "NANOSTRUCTURED MATERIALS: BASIC CONCEPTS AND," *Acta mater.*, vol. 48, pp. 1–29, 2000.
- [3] V. V. Skorokhod, A. V. Ragulya, and I. V. Uvarova, "Physico-chemical kinetics in nanostructured systems. Kyiv: Academperiodica; 2001. p. 180.," *Kyiv Acad.*, p. 180, 2001.
- [4] S. Bok, R. Liu, J. Duay, and S. Bok, "Heterogeneous nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 5, pp. 1353–1636, 2011, doi: 10.1039/c0cc03158e.
- [5] J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, and K. S. Kim, "Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 4, pp. 724–803, 2012, doi: 10.1016/j.pmatsci.2011.08.003.
- [6] M. F. Ashby, P. J. Ferreira, and D. L. Schodek, "Chapter 7 - Nanomaterials: Properties," in *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*, M. F. Ashby, P. J. Ferreira, and D. L. Schodek, Eds. Boston: Butterworth-Heinemann, 2009, pp. 199–255.
- [7] C. P. Poole and J. J. Frank Owens, *INTRODUCTION TO NANOTECHNOLOGY*, Wiley-Inte. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [8] S. Misra, L. Yu, W. Chen, M. Foldyna, and P. R. I. Cabarrocas, "A review on plasma-assisted VLS synthesis of silicon nanowires and radial junction solar cells," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 39, p. 393001, 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/39/393001.
- [9] Y. Cui, Z. H. Zhong, D. L. Wang, W. U. Wang, and C. M. Lieber, "High performance silicon nanowire field effect transistors," *Nano Lett.*, vol. 3, p. 149, 2003, doi: 10.1021/nl025875l.
- [10] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber, "Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species," *Science (80-.)*, vol. 293, no. 5533,

pp. 1289–1292, 2001, doi: 10.1126/science.1062711.

- [11] R. Yang, D. Gargas, and P. Yang, “Nanowire photonics,” *Nat. Photonics*, vol. 3, pp. 569–576, 2009, doi: 10.1016/S1369-7021(06)71652-2.
- [12] P. Dai, J. Xie, M. T. Mayer, X. Yang, J. Zhan, and D. Wang, “Solar hydrogen generation by silicon nanowires modified with platinum nanoparticle catalysts by atomic layer deposition,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 42, pp. 11119–11123, 2013, doi: 10.1002/anie.201303813.
- [13] L. Güniat, P. Caroff, and A. I. Fontcuberta Morral, “Vapor Phase Growth of Semiconductor Nanowires: Key Developments and Open Questions,” *Chem. Rev.*, 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00649.
- [14] L. Ni, “Silicon nanowires synthesized by VLS growth mode for gas sensing,” Université de Rennes, Francia, 2012.
- [15] L. Tong *et al.*, “Assembly of silica nanowires on silica aerogels for microphotonic devices,” *Nano Lett.*, vol. 5, no. 2, pp. 259–262, 2005, doi: 10.1021/nl0481977.
- [16] G. Brambilla and D. N. Payne, “The Ultimate Strength of Glass Silica Nanowires,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 2, pp. 831–835, 2009, doi: 10.1021/nl803581r.
- [17] R. G. Elliman, A. R. Wilkinson, T. H. Kim, P. K. Sekhar, and S. Bhansali, “Optical emission from erbium-doped silica nanowires,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 10, 2008, doi: 10.1063/1.2924420.
- [18] Z. Zhu, Y. Zhu, R. Huang, P. Fu, and Y. Ding, “Study on the current-sharing control system of the TF power supply for a superconducting tokamak,” *Plasma Sci. Technol.*, vol. 14, no. 10, pp. 941–946, 2012, doi: 10.1088/1009-0630/14/10/16.
- [19] A. O. Zamchiy, E. A. Baranov, and S. Y. Khmel, “Tin-catalyzed oriented array of micropipes of silicon oxide nanowires synthesized on different substrates,” *Vacuum*, vol. 147, pp. 99–106, 2018, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.10.028.
- [20] M. Kolíbal, L. Novák, T. Shanley, M. Toth, and T. Šikola, “Silicon oxide nanowire growth mechanisms revealed by real-time electron microscopy,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 1, pp. 266–275, 2015, doi: 10.1039/c5nr05152e.
- [21] M. Zhang, Y. Bando, K. Wada, and K. Kurashima, “Synthesis of nanotubes and nanowires of silicon oxide,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 18, no. 23, pp. 1911–1913, 1999, doi: 10.1023/A:1006664711344.
- [22] M. M. Adachi, M. P. Anantram, and K. S. Karim, “Optical properties of crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 10, pp. 4093–4098, 2010, doi: 10.1021/nl102183x.
- [23] B. T. Park and K. Yong, “Controlled growth of core-shell Si-SiO₂ and amorphous SiO₂ nanowires directly from NiO/Si,” *Nanotechnology*, vol. 15, no. 6, 2004, doi: 10.1088/0957-4484/15/6/009.
- [24] A. Samanta and D. Das, “SiO₂ nanowires with intrinsic nC-Si quantum dots: The enhancement of the optical absorption and photoluminescence,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 40, pp. 6623–6629, 2013, doi: 10.1039/c3tc31196a.
- [25] T. Grandke, W. H. Ko, W. Gopel, J. Hesse, and Z. N., *Sensors, A comprehensive Survey, Volume 1, Fundamentals and General Aspects*. WILEY-VCH Verlag, 2008.
- [26] P. Namdari, H. Daraee, and A. Eatemadi, “Recent Advances in Silicon Nanowire Biosensors:

Synthesis Methods, Properties, and Applications,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1618-z.

- [27] N. Gabrielyan, “Low Temperature Fabrication of One- Dimensional Nanostructures and Their Potential Application in Gas Sensors and Biosensors,” 2013.
- [28] K. I. Chen, B. R. Li, and Y. T. Chen, “Silicon nanowire field-effect transistor-based biosensors for biomedical diagnosis and cellular recording investigation,” *Nano Today*, vol. 6, no. 2, pp. 131–154, 2011, doi: 10.1016/j.nantod.2011.02.001.
- [29] M. A. Rodriguez-Meza and J. L. Cervantes-Cota, “El Efecto Fotoeléctrico,” 2005.
- [30] L. Tsakalacos, J. Balch, J. Fronheiser, B. A. Korevaar, O. Sulima, and J. Rand, “Silicon nanowire solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 23, pp. 8–11, 2007, doi: 10.1063/1.2821113.
- [31] T. Song, S. T. Lee, and B. Sun, “Silicon nanowires for photovoltaic applications: The progress and challenge,” *Nano Energy*, vol. 1, no. 5, pp. 654–673, 2012, doi: 10.1016/j.nanoen.2012.07.023.
- [32] L. Yu, B. O’Donnell, M. Foldyna, and P. Roca i Cabarrocas, “Radial junction amorphous silicon solar cells on PECVD-grown silicon nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 23, p. 194011, 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/19/194011.
- [33] M. F. Hailey and J. M. Redwing, “Aluminum-catalyzed silicon nanowires: Growth methods, properties, and applications,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 3, no. 4, 2016, doi: 10.1063/1.4954398.
- [34] T. Nguyen *et al.*, “Growth of silicon nanowires by sputtering and evaporation methods,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 210, no. 7, pp. 1429–1432, 2013, doi: 10.1002/pssa.201228730.
- [35] H. Suzuki, H. Araki, M. Tosa, and T. Noda, “Formation of Silicon Nanowires by CVD Using Gold Catalysts at Low Temperatures,” *Mater. Trans.*, vol. 48, no. 8, pp. 2202–2206, 2007, doi: 10.2320/matertrans.MRA2007059.
- [36] P.-J. Alet, L. Yu, G. Patriarche, S. Palacin, and P. Roca i Cabarrocas, “In situ generation of indium catalysts to grow crystalline silicon nanowires at low temperature on ITO,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, p. 5187, 2008, doi: 10.1039/b813046a.
- [37] N. P. Meshram, A. Kumbhar, and R. O. Dusane, “Silicon nanowire growth on glass substrates using hot wire chemical vapor deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 14, pp. 4609–4612, 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.01.304.
- [38] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. De Boor, and U. Gösele, “Metal-assisted chemical etching of silicon: A review,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 2, pp. 285–308, 2011, doi: 10.1002/adma.201001784.
- [39] Y. F. Zhang *et al.*, “Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 15, pp. 1835–1837, 1998, doi: 10.1063/1.121199.
- [40] Y. Hu *et al.*, “Metal-Catalyzed Electroless Etching of Silicon in Aerated HF/H₂O Vapor for Facile Fabrication of Silicon Nanostructures,” *Nano Lett.*, vol. 14, pp. 4212–4219, 2014.
- [41] W. Chen and H. Ahmed, “Fabrication of high aspect ratio silicon pillars of <10 nm diameter,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 8, pp. 1116–1118, 1993, doi: 10.1063/1.109798.
- [42] V. Auzelyte *et al.*, “Large area arrays of metal nanowires,” *Microelectron. Eng.*, vol. 85, no. 5–6, pp. 1131–1134, 2008, doi: 10.1016/j.mee.2008.01.064.
- [43] T. Mårtensson, P. Carlberg, M. Borgström, L. Montelius, W. Seifert, and L. Samuelson, “Nanowire

arrays defined by nanoimprint lithography,” *Nano Lett.*, vol. 4, no. 4, pp. 699–702, 2004, doi: 10.1021/nl035100s.

- [44] B. Feng *et al.*, “Nanofabrication of silicon nanowires with high aspect ratio for photo-electron sensing,” *Microelectron. Eng.*, vol. 195, no. 2017, pp. 139–144, 2018, doi: 10.1016/j.mee.2018.04.009.
- [45] K. Peng, Y. Xu, Y. Wu, Y. Yan, S. T. Lee, and J. Zhu, “Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications,” *Small*, vol. 1, no. 11, pp. 1062–1067, 2005, doi: 10.1002/smll.200500137.
- [46] R. Legtenberg, H. Jansen, M. Deboer, and M. Elwenspoek, “Anisotropic Reactive Ion Etching of Silicon Using $Sf_6/O_2/CHF_3$ Gas Mixtures,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 6, pp. 2020–2028, 1995, doi: 10.1149/1.2044234.
- [47] J. Zhu *et al.*, “Optical Absorption Enhancement in Amorphous Silicon Nanowire and Nanocone Arrays,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 279–282, 2009, doi: 10.1021/nl802886y.
- [48] X. Wang, K. L. Pey, C. H. Yip, E. A. Fitzgerald, and D. A. Antoniadis, “Vertically arrayed Si nanowire/nanorod-based core-shell p-n junction solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 12, pp. 1–6, 2010, doi: 10.1063/1.3520217.
- [49] P. Yu, J. Wu, S. Liu, J. Xiong, C. Jagadish, and Z. M. Wang, “Nano Today Design and fabrication of silicon nanowires towards efficient solar cells,” *Nano Today*, vol. 11, no. 6, pp. 704–737, 2016, doi: 10.1016/j.nantod.2016.10.001.
- [50] V. Sivakov *et al.*, “Silicon Nanowire-Based Solar Cells on Glass : Synthesis , Optical Properties , and Cell Parameters 2009,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. mc, pp. 1549–1554, 2009, doi: 10.1021/nl803641f.
- [51] W. Chen and P. Roca i Cabarrocas, “Rational design of nanowire solar cells: from single nanowire to nanowire arrays,” *Nanotechnology*, vol. 30, no. 19, p. 194002, 2019, doi: 10.1088/1361-6528/aaff8d.
- [52] A. Carretero-genevri, N. Mestres, and S. National, “Encyclopedia of Nanotechnology,” *Encycl. Nanotechnol.*, no. August, pp. 0–17, 2016, doi: 10.1007/978-94-007-6178-0.
- [53] K. KOLASINSKI, “Catalytic growth of nanowires: Vapor–liquid–solid, vapor–solid–solid, solution–liquid–solid and solid–liquid–solid growth,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 10, no. 3–4, pp. 182–191, 2006, doi: 10.1016/j.cossms.2007.03.002.
- [54] S. N. Mohammad, *Synthesis of Nanomaterials: Mechanisms, Kinetics and Materials Properties*. Springer, 2020.
- [55] J. Mallet, M. Molinari, F. Martineau, F. Delavoie, P. Fricoteaux, and M. Troyon, “Growth of silicon nanowires of controlled diameters by electrodeposition in ionic liquid at room temperature,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 10, pp. 3468–3474, 2008, doi: 10.1021/nl802352e.
- [56] T. Ishiyama, S. Morishima, Y. Ishii, and M. Fukuda, “Synthesis of Silicon Nanowires by Metal-Catalyst-Free Process,” *Proc. 14th EEE, Int. Conf. Nanotechnol. Toronto, Canada, August 18-21 2014*, pp. 466–469, 2014.
- [57] R. Q. Zhang, “Growth Mechanism of Silicon Nanowires,” in *Growth mechanisms and novel properties of silicon*, no. 2, 2014, pp. 7–13.
- [58] L. Yu, P. J. Alet, G. Picardi, and P. Roca I Cabarrocas, “An in-plane solid-liquid-solid growth mode for self-avoiding lateral silicon nanowires,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 12, pp. 2–5, 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.125501.

- [59] L. Yu and P. R. I Cabarrocas, "Growth mechanism and dynamics of in-plane solid-liquid-solid silicon nanowires," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 8, 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.085323.
- [60] M. Hasan, M. F. Huq, and Z. H. Mahmood, "A review on electronic and optical properties of silicon nanowire and its different growth techniques.," *Springerplus*, vol. 2, p. 151, 2013, doi: 10.1186/2193-1801-2-151.
- [61] Q. Gu, H. Dang, J. Cao, J. Zhao, and S. Fan, "Silicon nanowires grown on iron-patterned silicon substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 21, pp. 3020–3021, 2000, doi: 10.1063/1.126565.
- [62] W. S. Shi *et al.*, "Synthesis of Large Areas of Highly Oriented, Very Long Silicon Nanowires," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 18, pp. 1343–1345, 2000, doi: 10.1002/1521-4095(200009)12:18<1343::AID-ADMA1343>3.0.CO;2-Q.
- [63] R. G. Woolley and B. T. Sutcliffe, "Molecular structure and the born—Oppenheimer approximation," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 45, no. 2, pp. 393–398, 1977, doi: 10.1016/0009-2614(77)80298-4.
- [64] A. K. Rajagopal and J. Callaway, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev. B*, vol. 7, no. 5, pp. 1912–1919, 1964, doi: 10.1103/PhysRevB.7.1912.
- [65] R. S. Wagner and R. G. Treuting, "Morphology and growth mechanism of silicon ribbons," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 11, pp. 2490–2491, 1961, doi: 10.1063/1.1777100.
- [66] R. S. Wagner and W. C. Ellis, "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 4, no. 5, pp. 89–90, 1964, doi: 10.1063/1.1753975.
- [67] R. S. Wagner and W. C. Ellis, "The vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to silicon," *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 233, no. June, pp. 1053–1064, 1965.
- [68] V. Schmidt and B. Gutachter, "Silicon Nanowires : Synthesis , Fundamental Issues , and a First Device," Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2006.
- [69] H. Choi, *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices*. 2012.
- [70] Y. Hatakeyama, K. Onishi, and K. Nishikawa, "Effects of sputtering conditions on formation of gold nanoparticles in sputter deposition technique," *RSC Adv.*, vol. 1, no. 9, pp. 1815–1821, 2011, doi: 10.1039/c1ra00688f.
- [71] B. M. Kayes, M. A. Filler, M. C. Putnam, M. D. Kelzenberg, N. S. Lewis, and H. A. Atwater, "Growth of vertically aligned Si wire arrays over large areas (>1 cm²) with Au and Cu catalysts," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 10, pp. 1–4, 2007, doi: 10.1063/1.2779236.
- [72] V. Schmidt, J. V. Wittemann, and U. Gösele, "Growth, thermodynamics, and electrical properties of silicon nanowires," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 361–388, 2010, doi: 10.1021/cr900141g.
- [73] V. Schmidt, J. V. Wittemann, S. Senz, and U. Gösele, "Silicon nanowires: A review on aspects of their growth and their electrical properties," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 25–26, pp. 2681–2702, 2009, doi: 10.1002/adma.200803754.
- [74] K. N. Manjunatha and S. Paul, "In-situ catalyst mediated growth and self-doped silicon nanowires for use in nanowire solar cells," *Vacuum*, vol. 139, pp. 178–184, 2017, doi: 10.1016/j.vacuum.2016.12.002.
- [75] H. F. Al-Taay, M. a. Mahdi, D. Parlevliet, Z. Hassan, and P. Jennings, "Preparation and characterization of silicon nanowires catalyzed by aluminum," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 48, pp. 21–28, 2013, doi: 10.1016/j.physe.2012.11.013.

- [76] G. Zhou, J. C. Yang, F. Xu, and J. A. Barnard, "Quantitative V-L-S Growth Model and Experiments of Fe Catalyzed Si Nanowire Formation," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 737, pp. 1–6, 2003.
- [77] P. Jennings *et al.*, "Characterization of silicon nanowires grown on silicon, stainless steel and indium tin oxide substrates," *Appl. Phys. A*, vol. 113, no. 3, pp. 723–728, 2013, doi: 10.1007/s00339-013-7567-9.
- [78] X. Xie, X. Zeng, P. Yang, C. Wang, and Q. Wang, "In situ formation of indium catalysts to synthesize crystalline silicon nanowires on flexible stainless steel substrates by PECVD," *J. Cryst. Growth*, vol. 347, no. 1, pp. 7–10, 2012, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2012.03.011.
- [79] L. Yu *et al.*, "Plasma-enhanced low temperature growth of silicon nanowires and hierarchical structures by using tin and indium catalysts," *Nanotechnology*, vol. 20, p. 225604, 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/22/225604.
- [80] D. P. Yu *et al.*, "Controlled growth of oriented amorphous silicon nanowires via a solid-liquid-solid (SLS) mechanism," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 9, pp. 305–309, 2001, doi: 10.1016/S1386-9477(00)00202-2.
- [81] H. Yan *et al.*, "Growth of amorphous silicon nanowires via a solid-liquid-solid mechanism," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 323, no. 3–4, pp. 224–228, 2000, doi: 10.1016/S0009-2614(00)00519-4.
- [82] H. Fang, Y. Wu, J. Zhao, and J. Zhu, "Silver catalysis in the fabrication of silicon nanowire arrays," *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 3769–3774, 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/15/026.
- [83] M. a U. Usman, B. J. Smith, J. B. Jackson, M. C. De Long, and M. S. Miller, "Titanium catalyzed silicon nanowires and nanoplatelets," *AIP Adv.*, vol. 3, pp. 0–6, 2013, doi: 10.1063/1.4794809.
- [84] U. U. Mohammad Atif, "Titanium-catalyzed silicon nanowires grown by atmospheric chemical vapor deposition," 2008.
- [85] Y. Tatsumi, M. Hirata, and M. Shigi, "Characteristics of whisker growth in amorphous silicon," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 18, no. 12, pp. 2199–2206, 1979.
- [86] M. C. Putnam, D. B. Turner-Evans, M. D. Kelzenberg, S. W. Boettcher, N. S. Lewis, and H. A. Atwater, "10 μm minority-carrier diffusion lengths in Si wires synthesized by Cu-catalyzed vapor-liquid-solid growth," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 16, pp. 1–4, 2009, doi: 10.1063/1.3247969.
- [87] H. F. Al-Taay, M. a. Mahdi, D. Parlevliet, Z. Hassan, and P. Jennings, "Growth and characterization of silicon nanowires catalyzed by Zn metal via Pulsed Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Superlattices Microstruct.*, vol. 68, pp. 90–100, 2014, doi: 10.1016/j.spmi.2014.01.014.
- [88] L. Yang, H. Lin, Z. Zhang, L. Cheng, S. Ye, and M. Shao, "Gas sensing of tellurium-modified silicon nanowires to ammonia and propylamine," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 177, pp. 260–264, 2013, doi: 10.1016/j.snb.2012.10.136.
- [89] Y.-H. Yang, S.-J. Wu, H.-S. Chiu, P.-I. Lin, and Y.-T. Chen, "Catalytic Growth of Silicon Nanowires Assisted by Laser Ablation," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 3, pp. 846–852, 2004, doi: 10.1021/jp030663d.
- [90] R. Esterina, X. M. Liu, C. A. Ross, A. O. Adeyeye, and W. K. Choi, "Synthesis of silicon oxide nanowires and nanotubes with cobalt-palladium or palladium catalysts," *J. Appl. Phys.*, vol.

112, no. 2, 2012, doi: 10.1063/1.4737593.

- [91] M. J. Hernández *et al.*, “Gallium-assisted growth of silicon nanowires by electron cyclotron resonance plasmas,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 45, p. 455602, 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/45/455602.
- [92] L. Dai, I. Maurin, M. Foldyna, and J. Alvarez, “Tin dioxide nanoparticles as catalyst precursors for plasma-assisted vapor – liquid – solid growth of silicon nanowires with well-controlled density,” *Nanotechnology*, vol. 29, pp. 435301–, 2018.
- [93] J. Tang *et al.*, “Plasma-Assisted Growth of Silicon Nanowires by Sn Catalyst: Step-by-Step Observation,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, p. 455, 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1681-5.
- [94] T. T. Pham, V. T. H. Le, S. T. Cu, and J. Stuchlik, “Synthesis of Si-NWs by PECVD using Sn as catalyst on TCO thin film for optoelectronic devices,” *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 4, p. 45011, 2014, doi: 10.1088/2043-6262/5/4/045011.
- [95] N. Meshram, A. Kumbhar, and R. O. Dusane, “Synthesis of silicon nanowires using tin catalyst by hot wire chemical vapor processing,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, pp. 2254–2258, 2013.
- [96] L. Yang, H. Lin, Z. Zhang, L. Cheng, S. Ye, and M. Shao, “Gas sensing of tellurium-modified silicon nanowires to ammonia and propylamine,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 177, pp. 260–264, 2013, doi: 10.1016/j.snb.2012.10.136.
- [97] M. J. Hernández *et al.*, “Gallium-assisted growth of silicon nanowires by electron cyclotron resonance plasmas,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 45, p. 455602, 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/45/455602.
- [98] F. Yang, M. Wang, D. Zhang, J. Yang, M. Zheng, and Y. Li, “Chirality Pure Carbon Nanotubes: Growth, Sorting, and Characterization,” *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 5, pp. 2693–2758, 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00835.
- [99] V. A. Nebol and A. A. Shchetinin, “Role of Surface Energy in the Vapor – Liquid – Solid Growth of Silicon,” *Inorg. Mater.*, vol. 39, no. 9, pp. 899–903, 2003.
- [100] K. E. Ekstrøm, “Growth and Characterization of Silicon Nanowires for Solar Cell Applications,” no. July, p. 167, 2011.
- [101] S. Acharya and A. Kottantharayil, “VLS growth of silicon nanowires in cold wall Cat-CVD chamber,” *2014 IEEE 2nd Int. Conf. Emerg. Electron. Mater. to Devices, ICEE 2014 - Conf. Proc.*, 2014, doi: 10.1109/ICEmElec.2014.7151169.
- [102] B. S. Swain, B. P. Swain, and N. M. Hwang, “Chemical surface passivation of silicon nanowires grown by APCVD,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 3, pp. S439–S442, 2010, doi: 10.1016/j.cap.2009.12.029.
- [103] S. Hofmann *et al.*, “Gold catalyzed growth of silicon nanowires by plasma enhanced chemical vapor deposition,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 2003, pp. 6005–6012, 2003, doi: 10.1063/1.1614432.
- [104] J. Červenka *et al.*, “The structure and growth mechanism of Si nanoneedles prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 41, 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/41/415604.
- [105] J. Červenka *et al.*, “Ultrasharp Si nanowires produced by plasma-enhanced chemical vapor deposition,” *Phys. status solidi – Rapid Res. Lett.*, vol. 4, no. 1–2, pp. 37–39, 2010, doi: 10.1002/pssr.200903348.

- [106] L. Yu, P.-J. Alet, G. Picardi, I. Maurin, and P. R. I. Cabarrocas, "Synthesis, morphology and compositional evolution of silicon nanowires directly grown on SnO(2) substrates.," *Nanotechnology*, vol. 19, p. 485605, 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/48/485605.
- [107] S. Misra, L. Yu, W. Chen, and P. Roca I Cabarrocas, "Wetting layer: The key player in plasma-assisted silicon nanowire growth mediated by tin," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 34, pp. 17786–17790, 2013, doi: 10.1021/jp403063d.
- [108] S. Y. Shiryayev, J. Lundsgaard Hansen, P. Kringhoj, and A. Nylandsted Larsen, "Pseudomorphic Si_{1-x}Sn_x alloy films grown by molecular beam epitaxy on Si," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, p. 2287, 1995, doi: 10.1063/1.115128.
- [109] I. Antón, R. Solar, G. Sala, and D. Pachón, "IV Testing of concentration modules and cells with non-uniform light patterns," *Appl. Opt.*, vol. 43, no. 6, pp. 611–614, 2001.
- [110] C. References, "The Si-Sn (Silicon-Tin) System," vol. 5, no. 3, pp. 273–276, 1984.
- [111] J. B. Hannon, S. Kodambaka, F. M. Ross, and R. M. Tromp, "The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires," *Nature*, vol. 440, no. 7080, pp. 69–71, 2006, doi: 10.1038/nature04574.
- [112] M. M. J. W. van Herpen, D. J. W. Klunder, W. A. Soer, R. Moors, and V. Banine, "Sn etching with hydrogen radicals to clean EUV optics," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 484, no. 4–6, pp. 197–199, 2010, doi: 10.1016/j.cplett.2009.11.030.
- [113] H. Hamidinezhad, Y. Wahab, Z. Othaman, and A. Khamim Ismail, "Influence of growth time on morphology and structural properties of silicon nanowires grown by VHF-PECVD," *J. Cryst. Growth*, vol. 332, no. 1, pp. 7–11, 2011, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2011.07.034.
- [114] C. Chiappini and C. Almeida, *Silicon nanoneedles for drug delivery*, vol. 144. Woodhead Publishing Limited, 2014.
- [115] J. Westwater, "Growth of silicon nanowires via gold/silane vapor–liquid–solid reaction," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 15, no. 3, p. 554, 1997, doi: 10.1116/1.589291.
- [116] K. Kuasa, K. Aliran, G. Silan, T. Diameter, and D. Nano, "Effect of Plasma Power and Flow Rate of Silane Gas on Diameter of Silicon Nanowires Grown by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Sains Malaysiana*, vol. 40, no. 1, pp. 63–66, 2011.
- [117] H. Schmid *et al.*, "Patterned epitaxial vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires on Si(111) using silane," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 2, pp. 1–7, 2008, doi: 10.1063/1.2832760.
- [118] J. Salazar Hernández, "Análisis del efecto del cloro sobre el crecimiento de nanoestructuras de silicio por PECVD a partir de SiH₂Cl₂ y NH₃," Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [119] W. Liao, C. Lin, and S. Lee, "Oxidation of silicon nitride prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 17, pp. 2229–2231, 2001.
- [120] L. Latu-Romain, C. Mouchet, C. Cayron, E. Rouviere, and J. P. Simonato, "Growth parameters and shape specific synthesis of silicon nanowires by the VLS method," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 10, no. 8, pp. 1287–1291, 2008, doi: 10.1007/s11051-007-9350-3.
- [121] L. Cao, B. Garipcan, J. S. Atchison, C. Ni, B. Nabet, and J. E. Spanier, "Instability and transport of metal catalyst in the growth of tapered silicon nanowires," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 9, pp. 1852–1857, 2006, doi: 10.1021/nl060533r.

- [122] R. Q. Zhang *et al.*, “Structures and energetics of hydrogen-terminated silicon nanowire surfaces,” *J. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 14, 2005, doi: 10.1063/1.2047555.
- [123] B. K. Teo, S. P. Huang, R. Q. Zhang, and W. K. Li, “Theoretical calculations of structures and properties of one-dimensional silicon-based nanomaterials: Particularities and peculiarities of silicon and silicon-containing nanowires and nanotubes,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 253, no. August, pp. 2935–2958, 2009, doi: 10.1016/j.ccr.2009.08.001.
- [124] M. F. Ng, L. Zhou, S. W. Yang, L. Y. Sim, V. B. C. Tan, and P. Wu, “Theoretical investigation of silicon nanowires: Methodology, geometry, surface modification, and electrical conductivity using a multiscale approach,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 15, pp. 30–34, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.155435.
- [125] L. Berggren and G. A. Niklasson, “Optical absorption and durability of sputtered amorphous tungsten oxide films,” *Solid State Ionics*, vol. 165, no. 1–4, pp. 51–58, 2003, doi: 10.1016/j.ssi.2003.08.016.
- [126] V. Arribas Pardo, “Formación de nanoestructuras de silicio por evaporación térmica y pulverización catódica,” 2012.
- [127] H. O. Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition (CVD) - principles, technology, and applications*, vol. 5, no. 5. 1999.
- [128] A. Ortiz Santos, “Estudio y construcción de un dispositivo electroluminiscente empleando nanocristales de silicio embebidos en una matriz de nitruro de silicio,” Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [129] J. Renau-piqueras and M. Faura, “Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido,” *Cent. Investig. Hosp. “La Fé,”* pp. 73–92, 1965.
- [130] J. E. Alfonso and D. E. Corredor, *Teoría Básica de Microscopía Electrónica de Transmisión*. 2010.
- [131] M. J. Yacamán and J. Reyes Gasga, *Microscopía electrónica. Una visión del microcosmos*. México, D.F.: Fondo de cultura económica, 1995.
- [132] S. Saigh, “Chapter 37.,” *Hist. Iraqi City Mosul*, no. October 2016, pp. 248–251, 2019, doi: 10.31826/9781463212209-037.
- [133] N. Barrio and F. Marte, “Estudio material de la obra ‘Chacareros’ de Antonio Berni. Problemáticas de un soporte atípico,” *Ge-Conservacion*, vol. 2010, no. 1, pp. 235–257, 2010, doi: 10.37558/gec.v1i1.25.
- [134] T. open University, “Electron microscopy suite.” [Online]. Available: <http://www9.open.ac.uk/emsuite/services/tem-eds>.
- [135] J. F. Rubinson, Kenneth A., Rubinson, *Analisis Instrumental*. España: Prentice Hall, Pearson Educación S.A., 2001.
- [136] D. R. Jaggi, Neena, Vij, “Chapter 9. Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” in *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, India, 2006, pp. 411–451.
- [137] PerkinElmer, “FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR),” *PerkinElmer Life and Analytical Sciences*, 2005. [Online]. Available: http://www.utsc.utoronto.ca/~traceslab/ATR_FTIR.pdf.
- [138] Z. Chen, H. N. Dinh, and E. Miller, “UV-Vis Spectroscopy,” in *Photoelectrochemical Water Splitting*, New York, NY: Springer New York, 2013, pp. 49–62.
- [139] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, Third Edit. New Jersey: John Wiley

& Sons, Inc, 2007.

- [140] K. Hannewald, S. Glusch, F. Bechstedt, and U. Jena, "Theory of photoluminescence excitation spectroscopy in semiconductors," Alemania, 2000.
- [141] J. M. Albella Martín, "Láminas delgadas y recubrimientos preparación, propiedades y aplicaciones," Google books, 2003. [Online]. Available: <http://books.google.com.mx/books?id=0ofVZ0pBh-4C&pg=PA445&dq=técnica+rbs&hl=es&sa=X&ei=dMhNU4jJBdGPyATbmYG4Bg&ved=0CwQ6AEwAA#v=onepage&q=técnica+rbs&f=false>.
- [142] J. Salazar, "Influencia de la variación en estequiometría sobre las propiedades ópticas de películas delgadas de SiNx," Universidad Nacional Autónoma de México, 2015.
- [143] S. Koseki and A. Ishitani, "Theoretical study on silicon-nitride film growth: Ab initio molecular orbital calculations," *J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 12, pp. 5808–5813, 1992, doi: 10.1063/1.351935.
- [144] V. A. Nebol'sin and A. A. Shchetinin, "Role of surface energy in the vapor-liquid-solid growth of silicon," *Inorg. Mater.*, vol. 39, no. 9, pp. 899–903, 2003, doi: 10.1023/A:1025588601262.
- [145] "Common Bond Energies," 2018. [Online]. Available: https://www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond_energies_lengths.html.

Apéndice A

Como primer punto, se presentarán algunos de los resultados que llevaron a encontrar las condiciones necesarias para realizar el crecimiento de las nanoestructuras deseadas. Cabe destacar que, la técnica PECVD (discutida en la sección 2.3) al ser un sistema muy complejo, es difícil encontrar las condiciones que nos garanticen la reproducibilidad de los experimentos, ya que el mínimo cambio entre una variable y otra, conllevó a la obtención de diferentes estructuras. Sin embargo, el objetivo del presente trabajo es encontrar las condiciones necesarias que lleven a la reproducción exitosa de los nanoalambres de silicio, por lo que no se entrará en mucho detalle con las razones que llevaron a la formación de las diferentes estructuras.

En esta sección se mostrarán algunas de las condiciones empleadas y sus correspondientes resultados, previos a la obtención de las estructuras que se presentan como nanoalambres de silicio en el presente trabajo. Cabe resaltar, que el estaño empleado en algunas de las síntesis fue aleatorio, en algunos casos se empleó estaño depositado por evaporación y en otras por sputtering. Por otro lado, se hace la aclaración de que no se entrará con énfasis en las explicaciones de los posibles mecanismos que llevaron a la formación de dichas estructuras.

Espesor de Sn = 350 nm	Ataque de plasma (formación de NP's)	Crecimiento de NW's
Temperatura (°C)	350	400
Presión (Torr)	1	1
Potencia (W)	100	100
Flujo H₂ (sccm)	100	100
Tiempo (min)	10	100 sccm H ₂ por 3 min + 5 sccm DCS (in-situ) por 5 min

Tabla 13. Condiciones empleadas para la muestra 0 de nanoalambres de silicio en la cámara 2.

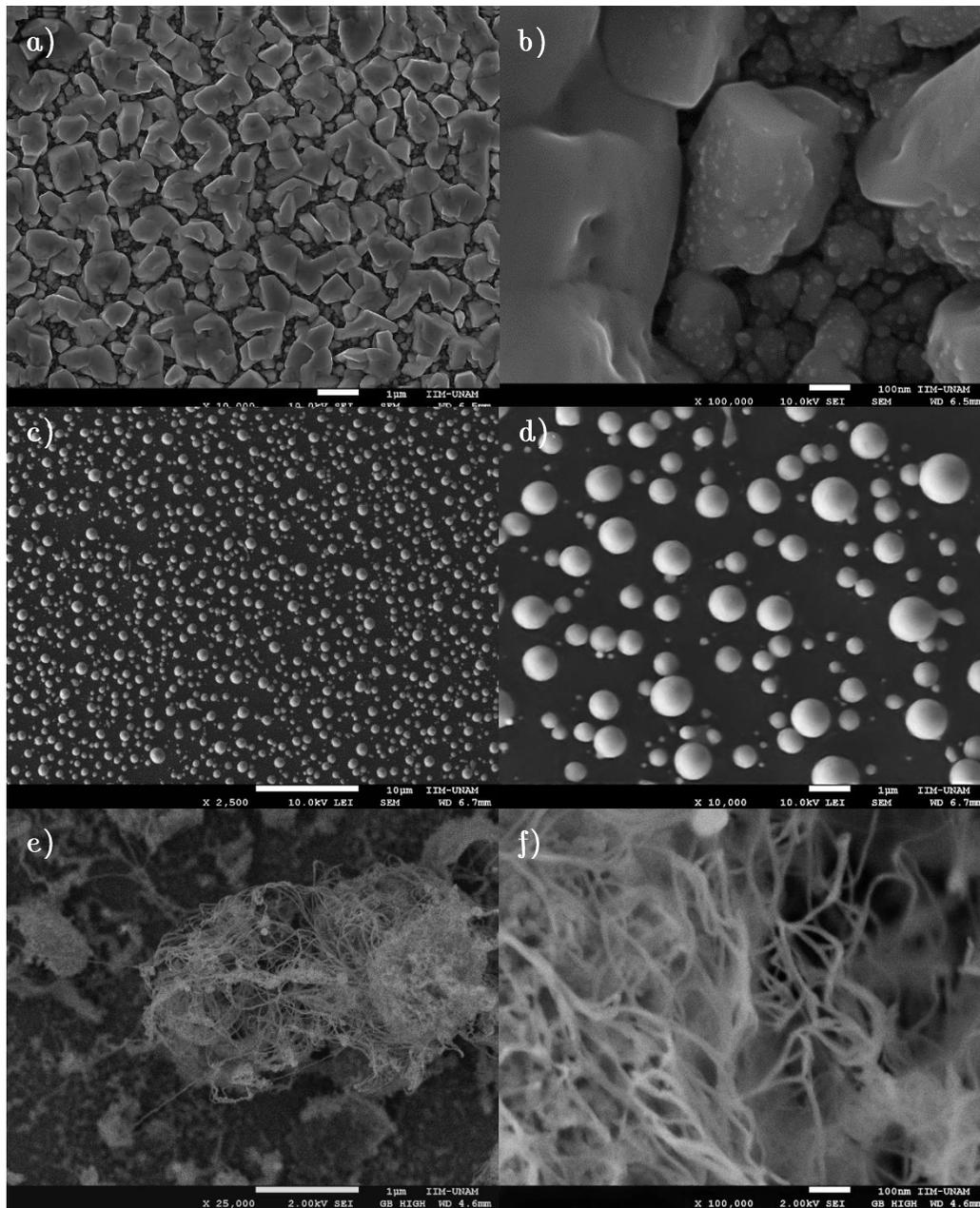
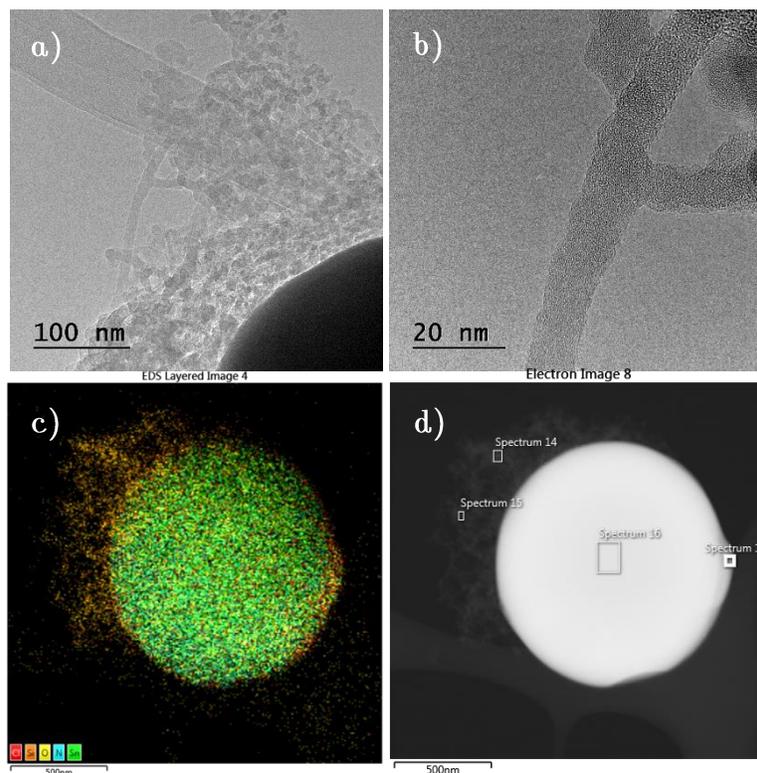


Figura 90. a y b) Micrografías de SEM de la película de estaño depositada por evaporación, c y d) formación de nanopartículas de estaño, e y f) corresponden a la formación de nanoalambres de silicio.

El estaño que se empleó para realizar estas muestras fue depositado por evaporación térmica. Las condiciones que se utilizaron en la tabla 13, fueron establecidas de acuerdo con lo discutido en la literatura, es importante hacer mención en qué cámara se realizaron los experimentos, ya que cambia la forma de inyección de los gases. La cámara 1 presenta una inyección en forma de ducha, mientras que la cámara 2 se realiza una inyección de flujo laminar.

Las micrografías de la figura 90a y 90b muestran la formación de estructuras en forma de rocas con caras bien definidas lo que nos indica cierto grado de cristalinidad del material (comprobado más adelante). Las figuras 90c y 90d muestran la formación de nanopartículas cuando las películas fueron expuestas al ataque de plasma de hidrógeno. La figura 90d muestra que dichas nanoestructuras presentan dos diferentes distribuciones de tamaños, una de ellas con tamaños aproximados de 1 micra y otra entre 200 y 300 nm, aproximadamente (esta determinación de tamaño solo se realizó de manera cualitativa). Por último, las figuras e y f demuestran la formación de nanoalambres que rodean las nanopartículas de estaño. Con ayuda de las imágenes de la figura 91 se aprecia que los nanoalambres formados constan de una mezcla (prácticamente 1:1) de silicio y oxígeno.



Elemento	Wt %	Wt % Sigma	% atómico
N	0	0	0
O	51.87	1.25	65.58
Si	47.68	1.19	34.34
Cl	0	0	0
Sn	0.45	1.77	0.08
Total	100.00		100.00

Figura 91 y Tabla 14. a y b) imágenes de TEM que muestran la formación de nanoalambres de silicio, de acuerdo con el equipo, dichos nanoalambres presentan tamaños de 10 nm de diámetro, aproximadamente, c y d) imágenes del EDS acoplado a TEM donde se muestra la composición de la zona 14 de la figura d en la tabla 7.

Los experimentos que se realizaron posterior al planteado en la muestra 0, se modificaron algunas variables con las cuales no se obtuvieron buenos resultados, por lo que se decidió realizar la repetición del experimento de las condiciones planteadas en la tabla 13 con la intención de determinar si existía una reproducibilidad de los resultados o simplemente salieron por una única ocasión. En esta ocasión solo se realizó la caracterización por TEM y EDS, en la figura 92 se muestran los resultados de dicho experimento:

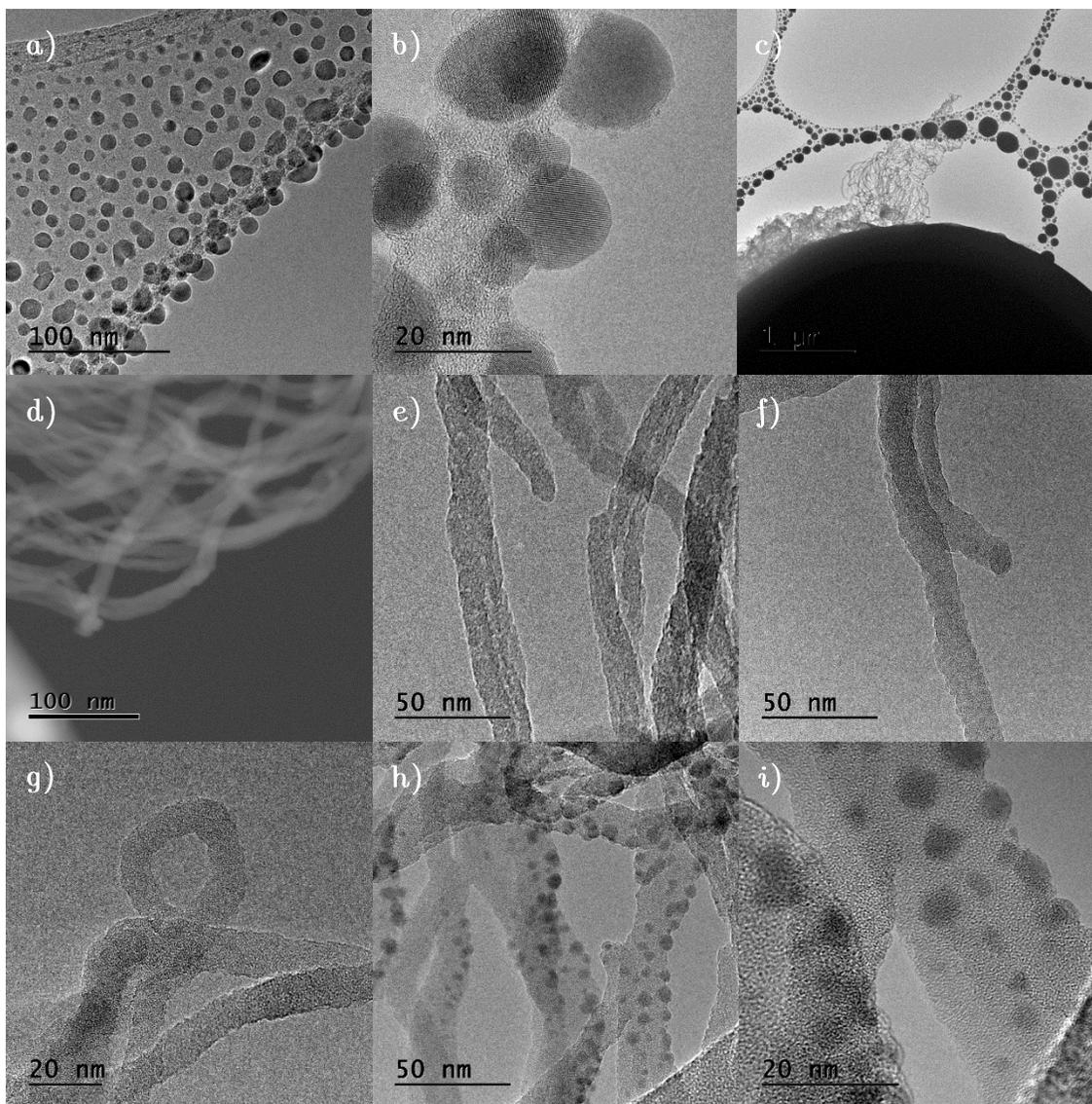


Figura 92. Micrografías de TEM de la muestra 4, a y b) se observa la distribución de nanopartículas de estaño, c) muestra la formación de nanoalambres saliendo de una partícula de estaño y la distribución de nanopartículas de estaño, d-g) imágenes que muestran la formación de nanoalambres de silicio con 10 nm de diámetro, aproximadamente, h e i) imágenes que muestran la formación de estructuras en forma de alambres con incrustaciones de nanopartículas.

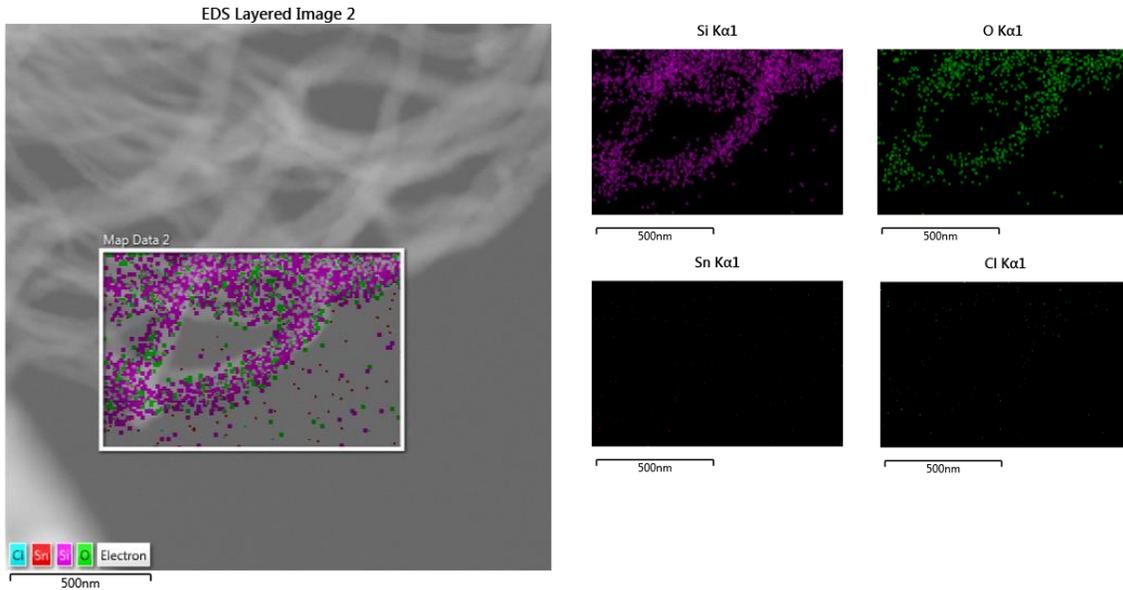


Figura 93. Imágenes de la técnica de EDS acoplada al TEM que muestran que la composición de los nanoalambres obtenidos consiste en una mezcla de silicio y oxígeno.

Como se puede observar, se obtuvieron nanoalambres que son muy parecidos a los presentados en la muestra 0. Los cuales constan de estructuras que no presentan una estructura definida, se doblan y se tocan entre ellos. Sin embargo, cabe resaltar que a pesar de que no presentan estructura cristalina, se formaron nanoalambres de tamaños homogéneos con una composición básicamente de monóxido de silicio (SiO).

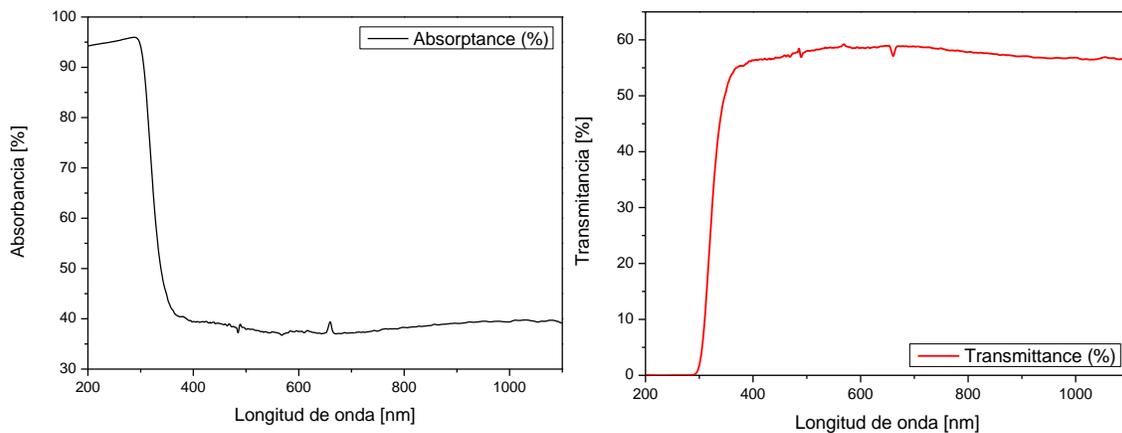


Figura 94. Espectros de a) Absorbancia y b) transmitancia de los nanoalambres obtenidos.

Los resultados de la figura 94 muestra que el borde de la banda de absorción se encuentra en la zona del azul, este comportamiento puede deberse a la presencia de las partículas de estaño junto con los nanoalambres. Recordando un poco los resultados que se presentaron en la caracterización por TEM, el sistema total contiene nanopartículas de estaño que se encuentran inmersas en

nanoalambres de óxido de silicio. Por lo que estos resultados, pueden deberse a la combinación de los mecanismos de transiciones electrónicas de ambos sistemas.

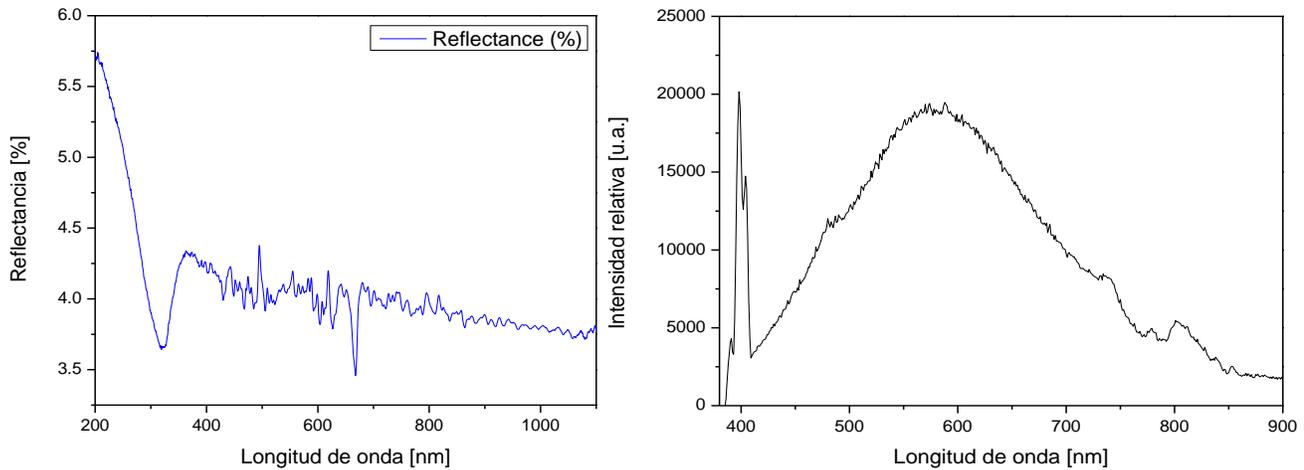


Figura 95. Espectros de a) reflectancia y b) fotoluminiscencia de los nanoalambres obtenidos.

El equipo con el que se realizó la determinación del espectro UV-vis, también determina la reflectancia. Esta variable, mide la cantidad de luz que se refleja en la superficie de una muestra. En la figura 95a se puede observar la existencia de un pequeño intervalo de longitudes de onda (200 a 290 nm, aproximadamente) en la que los nanoalambres absorben la luz. Esto puede deberse también a cómo se encuentran distribuidos los nanoalambres, lo cual puede ocasionar que la luz quede atrapada por unos instantes y después dispersarse. Los resultados previamente presentados, indican la posibilidad de presentar nanoalambres de silicio de manera in-situ pero que al ser expuestos al aire, estos se oxidan inmediatamente. Ante esta hipótesis presentada, se decidió proceder con otro tipo de experimentos en los cuales se depositó una capa de nitruro de silicio que permitiera pasivar la superficie y evitar así la degradación de los nanoalambres.

En la tabla 15 se presentan las condiciones de nitruración a las cuales fueron sometidos los nanoalambres. Se probaron 4 diferentes condiciones de nitruración que fueron aplicadas al apagar el plasma de crecimiento de los nanoalambres.

Espesor de Sn = 350 nm	Formación de NP's	Crecimiento de NW's	Condición 1 de nitruración	Condición 2 de nitruración	Condición 3 de nitruración	Condición 4 de nitruración
Temperatura (°C)	350	400	400	400	400	400
Presión (Torr)	1	1	1	0.250	0.250	0.250
Potencia (W)	100	100	100	50	50	50
Flujo H ₂ (sccm)	100	100	-----	35	35	35

Flujo NH ₃ (sccm)	----	----	5	5	10	10
Flujo SiH ₂ Cl ₂ (sccm)	----	----	----	20	20	20
Tiempo (min)	10	100 sccm H ₂ por 3 min + 5 sccm DCS (in-situ) por 5 min	2	2	2	1

Tabla 15. Condiciones de nitruración aplicadas al crecimiento de los nanoalambres.

Como se puede observar, dentro de las condiciones de nitruración se planteó la posibilidad de introducir solo amoníaco a la cámara de crecimiento, con la intención de generar una capa de unos cuantos nanómetros que evite la oxidación de los nanoalambres obtenidos. Las siguientes condiciones de nitruración que se emplearon fueron basadas en trabajos previos reportados dentro del grupo de trabajo en el laboratorio MAVER. Se planteó manipular los tiempos de crecimiento y el flujo de diclorosilano con la intención de analizar las diferencias que surgieran con los cambios. A continuación, se presentan de manera secuencial los resultados que fueron obtenidos de las diferentes condiciones de nitruración que se reportan en la tabla 14. Como se mencionó anteriormente, esta idea surgió como alternativa de pasivación superficial de los nanoalambres, considerando que inicialmente el crecimiento genera nanoalambres de silicio.

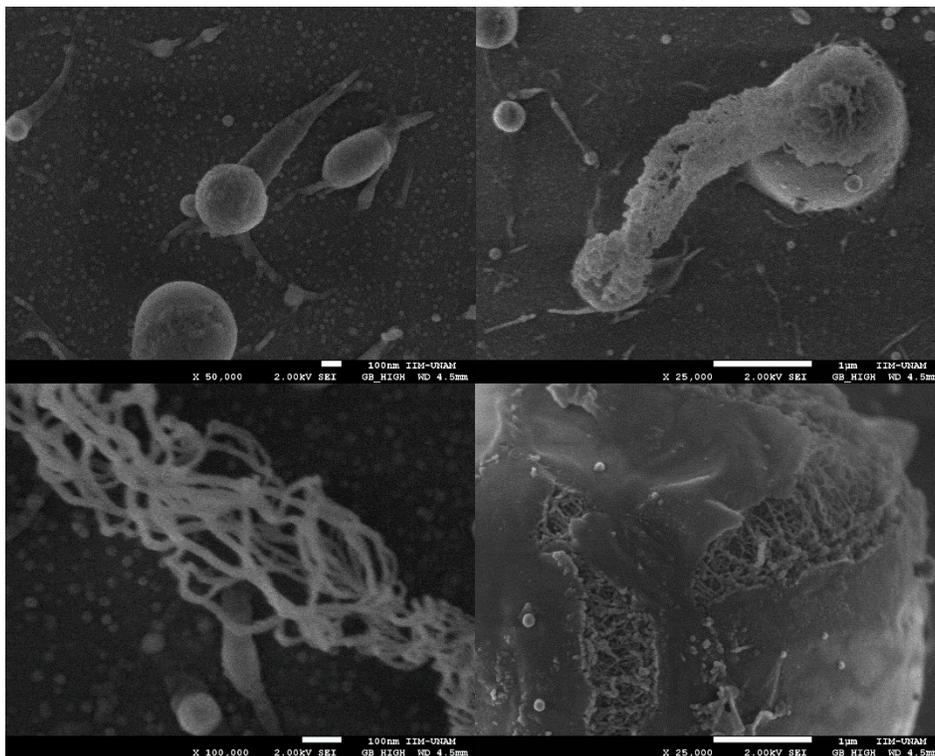


Figura 96. Micrografías por SEM de las muestras que se obtuvieron con la condición 1 de nitruración.

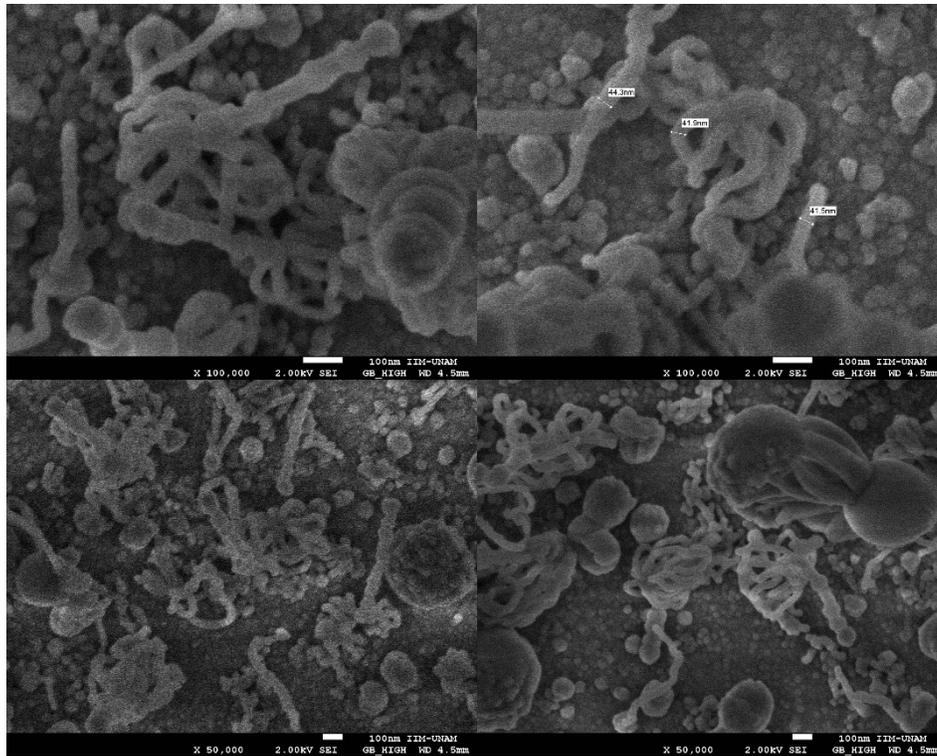


Figura 97. Micrografías por SEM de las muestras que se obtuvieron con la condición 2 de nitración.

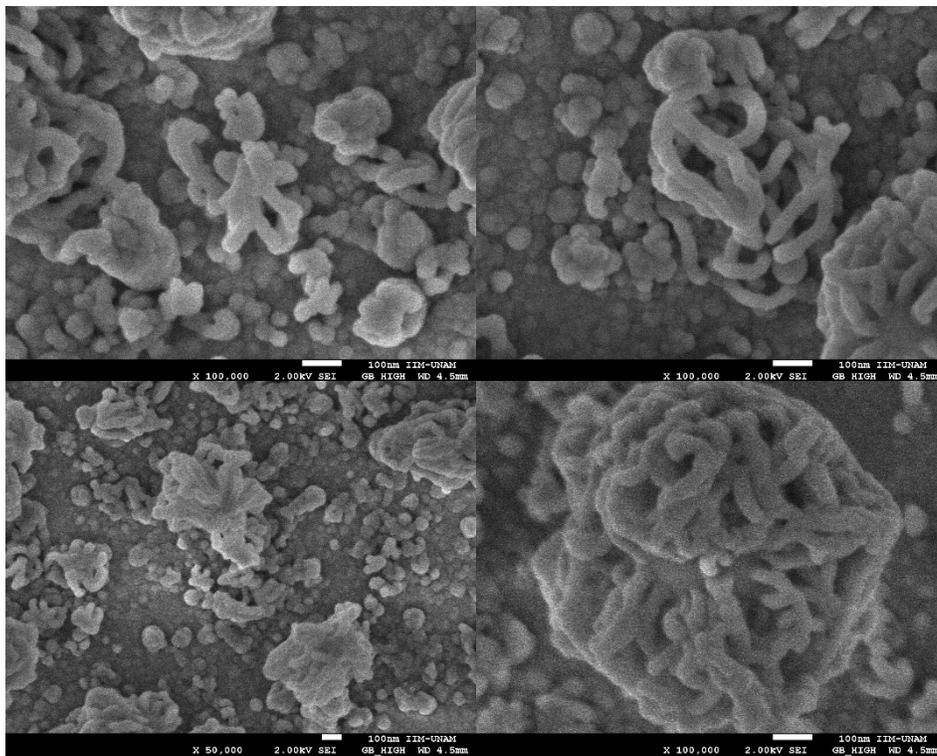


Figura 98. Micrografías por SEM de las muestras que se obtuvieron con la condición 3 de nitración.

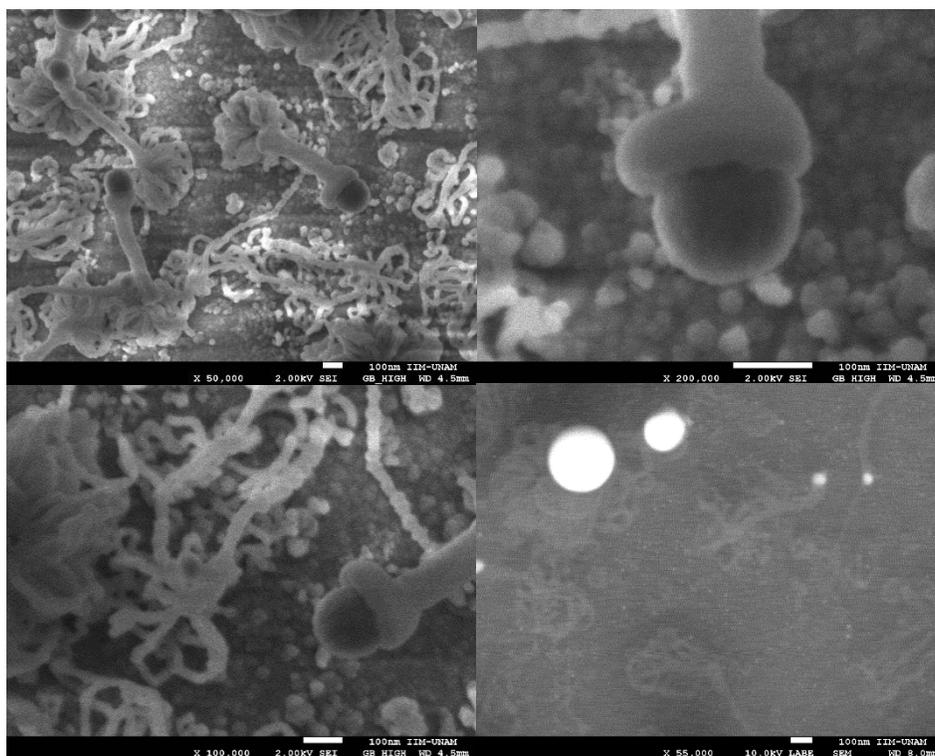


Figura 99. Micrografías por SEM de las muestras que se obtuvieron con la condición 4 de nitración.

De las condiciones 3 y 4, se observó una pequeña diferencia en los resultados obtenidos, por lo que decidió bajar un poco más el tiempo de exposición de los nanowires con el plasma de nitruro de silicio.

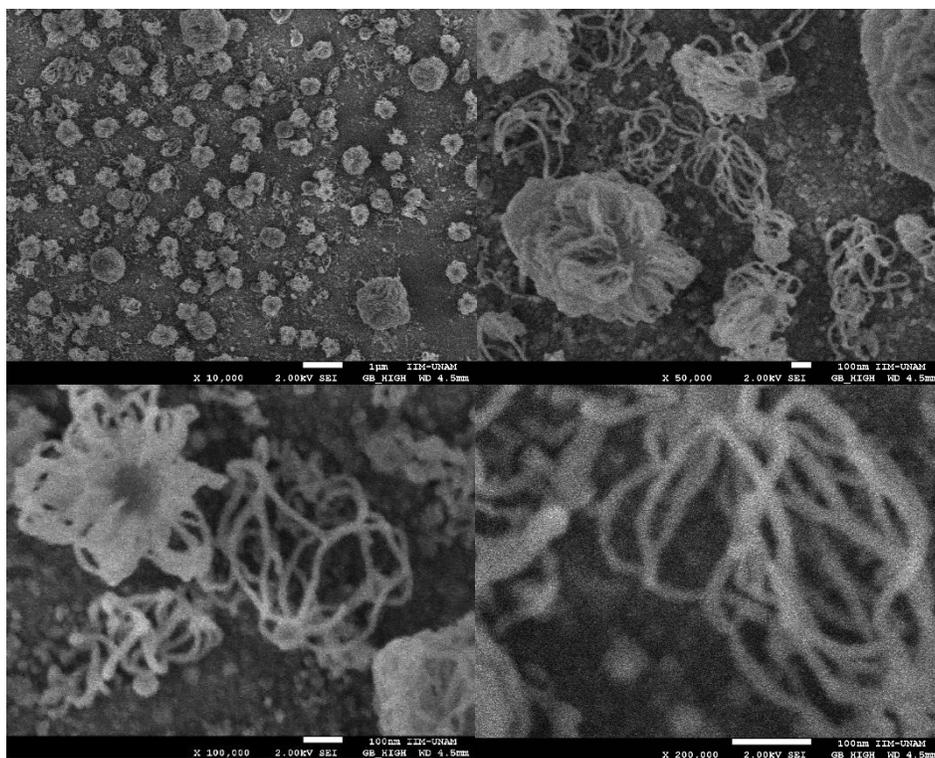


Figura 100. Micrografías por SEM de las muestras que se obtuvieron con los parámetros de la condición 3 y 4 pero en esta ocasión con 45 segundos de exposición.

Para poder llevar a cabo el proceso de nitruración, es necesario realizar la obtención de los nanoalambres de silicio. Los experimentos que se acaban de mostrar parten de la idea de que se obtuvieron nanoalambres de silicio, sin embargo, se puede apreciar que el sistema de crecimiento es muy sensible ante el mínimo cambio que se produzca durante el crecimiento.

Apéndice B

El trabajo culminó con la publicación de los resultados en el siguiente artículo:

1/3/22, 22:57 Two-step process for the growth of uniform core-shell Si nanowires using chlorinated precursors - ScienceDirect



ScienceDirect

Materials Letters
Volume 267, 15 May 2020, 127530

Two-step process for the growth of uniform core-shell Si nanowires using chlorinated precursors

J. Salazar-Hernández, E. Ramos, G. González, J.E. Romero-Ibarra, A. Dutt [✉], G. Santana [✉]

Show more 

 Outline |  Share  Cites

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127530> [Get rights](#) [Full Text](#)
[Help](#)

Highlights

- Core-shell silicon nanowires (SiNW) were synthesized by two-step in-situ process, thermal and plasma-enhanced CVD.
- Core was found to be nc-silicon whereas the shell consists of amorphous Si/SiO₂ phases.
- The structure presented an intense visible red emission which can be used for optoelectronics applications.

Abstract

Core-shell silicon nanowires (SiNW) were synthesized by two-step in-situ process, thermal chemical vapor deposition and plasma-enhanced chemical vapor deposition at a relatively low-temperature using SiH₂Cl₂ as precursor gas. Different electron microscopy results shown the formation of random nanowires with homogenous morphology and a core-shell kind of structure. The diameter of the core is found to be around 200 nm with nanocrystalline silicon kind of configuration in the center, whereas the shell principally consists of amorphous silicon/SiO₂ phases. Also, FTIR analysis showed a high hydrogen content in the nanostructures. The core-shell structure of SiNW has presented an intense visible red luminescence, and this property and its morphology can be used for different optoelectronics and biomedical applications.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X20302354> 1/2