



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**Síntesis y caracterización de nanoalambres de silicio
fabricados con ataque químico asistido por metal
para su posible aplicación en sensado**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

PRESENTA:

MARTHA ITZEL ESCAMILLA RUIZ

DIRECTORES: DRA. VIVECHANA ARGARWAL

DRA. RUTH FABIOLA BALDERAS VALADEZ

SINODALES: DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ

DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

DR. GILBERTO ANZUETO SÁNCHEZ

CUERNAVACA, MORELOS.

Noviembre, 2019

Resumen

En este trabajo de investigación se estudiaron las propiedades morfológicas y ópticas de nanoalambres de silicio fabricados sobre sustratos de silicio en función de resistividad y tipo de dopaje. Los nanoalambres de silicio obtenidos con la técnica de ataque químico asistido por metal (MACE por sus siglas en inglés), fueron caracterizados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y fotoluminiscencia. Mediante las micrografías de SEM se observó la morfología lineal de los nanoalambres, las cuales debido al tiempo de reacción formaron estructuras tipo pirámide. Todos los sustratos con nanoalambres mostraron emisión de fotoluminiscencia en un rango de 500 nm a 650 nm. Los picos máximos de emisión de fotoluminiscencia se desplazaron hacia longitudes de onda menores con el aumento en la resistividad. Posteriormente se realizó una estructura híbrida con nanoalambres de silicio y depósito de SnO₂ para emplearla como prueba de concepto en el sensado de CO₂. Los resultados de la sensibilidad eléctrica demostraron la aplicación de esta estructura como sensor.

Abstract

In this research Project, the morphological and optical properties of silicon nanowires, synthesized on silicon substrates, have been studied as a function of resistivity and type of doping. The silicon nanowires obtained with the metal-assisted chemical etching technique (MACE) were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and photoluminescence. SEM micrographs showed the linear morphology of the nanowires, form pyramid-like structures with increasing reaction time and hence the thickness of the overall NW structure. All substrates with nanowires showed photoluminescence emission in a range of 500 nm to 650 nm. Peaks photoluminescence emission shifted towards shorter wavelengths with the increase in resistivity. Subsequently, a hybrid structure with silicon nanowires and SnO₂ deposit was made to be used as proof of concept in CO₂ sensing. The electrical sensitivity results demonstrated the application of this structure as a sensor.

Agradecimientos

A mi familia sobre todo a mi mamá Martha Ruiz y mi hermano Irving por su apoyo en todas las etapas de mi vida.

A la Dra. Vivechana Agarwal por abrirme las puertas de su laboratorio y darme esta oportunidad, así como su apoyo y asesoría para la realización de este proyecto.

A la Dra. Fabiola por su apoyo y asesoría brindada durante este proyecto.

A mi novio José por sus constante paciencia y amor.

A mis compañeros de laboratorio Sergio, Josué, Naveen y Arturo por su ayuda, y amistad. A mis amigos y compañeros de maestría Mariel, Sara y Ángel por sus consejos, amistad y los buenos momentos vividos.

A la Dra. Maricruz por su apoyo técnico en la adquisición de las imágenes de SEM.

A CONACyT por el recurso brindado a través de la beca de maestría y proyecto de infraestructura (226291) bajo la cual fue adquirido el Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo.

Índice

Capítulo I Antecedentes	1
1.1 Planteamiento del problema	2
1.2 Justificación	3
1.3 Objetivo general.....	3
1.4 Objetivos específicos.....	3
Capítulo II Marco Teórico	6
2.1. Métodos de fabricación de nanoestructuras de silicio	7
2.1.1 Ataque electroquímico.....	7
2.1.2 Ataque por manchado (Stain etching)	7
2.2. Ataque químico asistido por metal (MACE)	8
2.2.1. Oxidantes	10
2.2.2. Efecto catalizador del metal	12
2.2.3 Efecto de las propiedades intrínsecas del silicio	14
2.2.3.1 Tipo y nivel de dopaje del sustrato de silicio	14
2.2.3.2 Orientación cristalográfica del sustrato de silicio	16
2.2.4. Temperatura	17
2.2.4.1 Composición de la solución electrolítica.....	17
2.2.5 Mecanismo de reacción del MACE.....	18
2.3 Caracterización óptica de los nanoalambres de silicio poroso	20
2.3.1 Reflectancia.....	21
2.3.2 Fotoluminiscencia.....	22
2.3.3 Aplicaciones de las nanoestructuras de silicio.	23
2.4 Sensores químicos de gases.....	25
2.4.1 Semiconductores como sensores de gas.....	26
2.4.2 Propiedades del SnO ₂	27
2.4.2.1 Estados superficiales.....	28

2.4.3 Mecanismo de sensado de CO ₂ utilizando SnO ₂	29
Capítulo III Metodología experimental	38
3.1. Síntesis de nanopartículas de oro fabricadas por el método de Turkevich	39
3.2. Síntesis de nanoalambres de silicio mediante MACE con nanopartículas de oro como catalizador	40
3.3. Depósito de SnO ₂ sobre los nanoalambres de silicio.....	42
3.4. Técnicas de caracterización	44
3.4.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	44
3.4.2 Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	46
3.5. Caracterización eléctrica	48
Capítulo IV Resultados y discusión	51
4.1. Caracterización morfológica y óptica de los nanoalambres	52
4.2. Depósito de SnO ₂ y análisis EDS	65
4.3 Respuesta de sensado de CO ₂	67
4.4 Respuesta del sensor de nanoalambres de silicio con SnO ₂	67
Capítulo V Conclusiones y recomendaciones	71
5.1 Conclusiones	71
5.2 Recomendaciones	71

Lista de figuras

Figura 2.1 Descripción general de nanoestructuras fabricadas mediante MACE a) nanoporos con paredes solidas [15] b) nanoporos con paredes mesoporosas [16] c) nanoalambres sólidos d) nanoalambres mesoporosos e) nanoalambres porosos sobre silicio poroso f) silicio poroso [17].....9

Figura 2.2 Imágenes SEM de sustratos p -Si (100) atacados en soluciones de diferentes valores de ρ [11].....12

Figura 2.3 Morfologías típicas de las estructuras atacadas con a) partículas de Ag [19], b) partículas de Au [15], c, d) partículas de Pt [15,21].....13

Figura 2.4 Caracterización estructural de nanoalambres de silicio porosos fabricados por MACE, en sustratos altamente dopados. a) SEM de sección transversal de la matriz de nanoalambres porosos. Los nanoalambres están orientados verticalmente y forman parte de un cristal de silicio que incluye la oblea restante en la que fueron fabricados ($<0.005 \Omega \text{ cm}$). b) Imagen de microscopia TEM de un nanoalambre poroso, c) Imagen de TEM del nanoalambre poroso a partir del cual se obtuvo el patrón de difracción electrónica (Imagen insertada en la esquina superior derecha), el patrón de difracción indica que el nanoalambre es monocristalino [24].....15

Figura2.5 Esquema del proceso involucrado en MACE [10].....20

Figura 2.6 Banda de energía prohibida a) indirecta b) directa [49].....23

Figura 2.7 Función de receptor y transductor de un sensor de gas semiconductor. a) Superficie que proporciona la función de receptor, b) microestructura de la capa sensible, que proporciona la función de transductor,

c) elemento que permite la detección del cambio en la resistencia de salida de la capa sensible [59].....	26
Figura 2.8 Celda unitaria del SnO ₂ [64].....	28
Figura 2.9 Mecanismo de reacción de CO ₂ frente a SnO ₂	29
Figura 3.1 Reacciones de las síntesis de SnO ₂	44
Figura 3.2 Componentes principales de SEM [7].....	46
Figura 3.3 Partes de un espectrofluorímetro. La fuente de radiación se divide en dos haces. El haz de la muestra pasa por el selector de longitud de onda de excitación y llega a la muestra. El selector de la longitud de onda de la emisión aísla la fotoluminiscencia emitida antes de chocar con el transductor. El haz de referencia es atenuado antes de chocar contra el transductor. El equipo electrónico y el sistema de cómputo calculan la relación entre la intensidad de la fotoluminiscencia y la intensidad del haz de referencia, lo cual anula el efecto de las fluctuaciones de la intensidad de la fuente [9].....	48
Figura 3.4 Esquema del equipo de sensado [10].....	49
Figura 4.1. Micrografías de SEM de los nanoalambres fabricados de Si tipo p (0.001-0.005 Ω cm). a) Sección transversal, b) vista superficial, c) fotografía de la muestra 1 vista con luz visible d) gráfico de fotoluminiscencia λ _{max} 610 nm y e) fotografía de la muestra 1 al ser irradiada con luz UV.....	53
Figura 4.2. Micrografías de SEM de los nanoalambres fabricados de Si tipo p (0.01-0.03 Ω cm) a) sección transversal b) vista superficial c) imagen de la muestra después del ataque químico d) grafica de fotoluminiscencia con λ _{max} 557 nm e) imagen de la muestra con nanoalambres irradiada con luz UV...	54
Figura 4.3 Micrografías de SEM de los nanoalambres fabricados tipo p (0.2-0.4 Ω cm) a) sección transversal b) vista superficial c) imagen de la muestra	

después del ataque químico **d)** grafica de fotoluminiscencia con λ_{\max} 570 nm
e) imagen de la muestra con nanoalambres irradiada con luz UV.....55

Figura 4.4. Micrografías de SEM de los nanoalambres fabricados tipo p (10-20 Ω cm) **a)** sección transversal **b)** vista superficial **c)** imagen de la muestra después de MACE **d)** grafica de fotoluminiscencia con λ_{\max} 557 nm **e)** imagen de la muestra con nanoalambres irradiada con luz UV.....56

Figura 4.5. Micrografías de SEM de los nanoalambres fabricados tipo n (0.001-0.005 Ω cm) **a)** sección transversal **b)** vista superficial **c)** imagen de la muestra después de MACE **d)** grafica de fotoluminiscencia con λ_{\max} 600 nm **e)** imagen de la muestra con nanoalambres irradiada con luz UV.....58

Figura 4.6. Micrografías de SEM de los nanoalambres fabricados tipo n (0.008-0-02 Ω cm) **a)** sección transversal **b)** vista superficial **c)** imagen de la muestra después de MACE **d)** gráfica de fotoluminiscencia con λ_{\max} 590 nm **e)** imagen de la muestra con nanoalambres irradiada con luz UV.....59

Figura 4.7 Micrografías de SEM de los nanoalambres fabricados tipo n (0.02-0.05 Ω cm) **a)** sección transversal **b)** vista superficial **c)** imagen de la muestra posterior a MACE **d)** grafica de fotoluminiscencia con λ_{\max} 570 nm **e)** imagen de la muestra con nanoalambres irradiada con luz UV.....60

Figura 4.8 Micrografías de SEM de los nanoalambres fabricados tipo n (6-10 Ω cm) **a)** sección transversal **b)** vista superficial **c)** imagen de la muestra posterior a MACE **d)** grafica de fotoluminiscencia con λ_{\max} 605 nm **e)** imagen de la muestra con nanoalambres irradiada con luz UV.....61

Figura 4.9 Micrografías de SEM **a, b)** sección transversal de los nanoalambres antes y después del depósito de SnO₂, **c, d)** vista superficial de los nanoalambres antes y después del depósito de SnO₂.....65

Figura 4.10 a) Micrografía de SEM de sección transversal de la muestra de nanoalambres y SnO₂ con la región donde se realizó el estudio EDS, b) espectrograma de los elementos que constituyen la muestra.....66

Figura 4.11 Respuesta transitoria del sensor de SiNws – SnO₂ para una misma temperatura (200°C) y **a)** 5% de CO₂, **b)** 15% de CO₂.....68

Lista de tablas

Tabla 3.1 Parámetros utilizados en la fabricación de nanoalambres por el método MACE	41
Tabla 4.1. Efecto de fotoluminiscencia en función de la resistividad.....	63
Tabla 4.2 Propiedades de los nanoalambres obtenidos en sustratos de silicio tipo p y tipo n, con diferentes resistividades.....	64
Tabla 4.3 se muestra el análisis elemental de la muestra	66

Capítulo I

Antecedentes

Los nanomateriales tienen un tamaño inferior a cien nanómetros en al menos una de sus dimensiones [1] y son uno de los temas claves en la investigación contemporánea. Al estar confinados a la escala nanométrica exhiben diferentes propiedades en comparación con el mismo material en bulto [2] ya que los efectos cuánticos a esta escala pueden dominar el comportamiento de la materia afectando sus propiedad ópticas, eléctricas y magnéticas [3].

En particular, los nanomateriales semiconductores han sido de gran interés dentro de la comunidad científica, siendo el silicio el material semiconductor más importante debido a que su aplicación en tecnología microelectrónica fue uno de los mayores éxitos del siglo XX. El silicio en bulto no emite luz visible debido a su banda prohibida de energía indirecta. En cambio, estructuras de silicio de dimensiones nanométricas como: puntos cuánticos, silicio poroso y nanoalambres presentan una banda prohibida de energía directa y son capaces de emitir luz visible [3] de acuerdo con el efecto de confinamiento cuántico [4]. Esta propiedad óptica del silicio nanoestructurado ha despertado gran interés en la investigación de sus diversos métodos de fabricación ya que tiene aplicaciones potenciales en el área de optoelectrónica [5], nanoelectrónica [6,7], conversión de energía [8,9], almacenamiento de energía [10,11], así como en sensado químico – biológico [12,13].

Entre los métodos más comunes de síntesis de silicio nanoestructurado destaca el ataque electroquímico, el ataque por manchado y el ataque químico asistido por metal (MACE por sus siglas en inglés). MACE es particularmente interesante y prometedor debido a su bajo costo y versatilidad de fabricar una

variedad de nanoestructuras de silicio como nanoalambres y silicio poroso con características morfológicas controladas [14]. En particular los nanoalambres de silicio (silicon nanowires, SiNWs) sintetizados por MACE son prometedores para aplicaciones en diversos dispositivos a muy bajo costo, por ejemplo, se ha encontrado que la eficiencia de la conversión de energía solar aumenta cuando se emplean nanoalambres en comparación con el silicio en bulto [15]. Se sabe que poseen una actividad térmica reducida y se consideran como un excelente material termoeléctrico [16]. La alta relación superficie/volumen y su propiedad única de transporte de carga de los SiNWs les confieren una alta sensibilidad, selectividad y estabilidad cuando se utilizan como sensores [17].

El presente proyecto se enfoca en el estudio de la síntesis de SiNWs sintetizados por MACE utilizando oro como catalizador. Además, se analizará como prueba de concepto la posible aplicación de los SiNWs como plataforma de sensado de CO₂.

1.1 Planteamiento del problema

El grupo de investigación del laboratorio de ingeniería ambiental, nanoestructuras y semiconductores a cargo de la Dra. Vivechana Agarwal del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAP/UAEM), dentro de sus líneas de investigación en materiales nanoestructurados de silicio, pretende la fabricación y caracterización de nanoalambres de silicio. El método de fabricación propuesto para el desarrollo de estas estructuras es el MACE, dicho método presenta ciertas ventajas frente a otros principalmente por ser una técnica de bajo costo. Sin embargo, las propiedades de las nanoestructuras de silicio fabricadas con este método no se conocen a detalle. Para fines de este proyecto de grado, se espera que la investigación revele los mecanismos involucrados en la elaboración de los nanoalambres y analizar si dichas estructuras pueden utilizarse en el área de sensado molecular de gases.

1.2 Justificación

Desde el descubrimiento de su propiedad fotoluminiscente, el silicio nanoestructurado ha sido el material semiconductor más estudiado desde hace décadas ya que exhibe un rendimiento superior en muchas aplicaciones en comparación con su contraparte en bulto. Lo cual ha estimulado la investigación de diferentes métodos de fabricación de silicio nanoestructurado, sin embargo, los retos siempre a vencer son minimizar los costos de manufactura y la complejidad de los métodos. MACE es una técnica sencilla y de bajo costo que tiene la ventaja de lograr fabricar diversas estructuras de silicio que van desde el silicio poroso hasta nanoalambres. Por tal motivo en el presente trabajo se estudiarán las propiedades de los nanoalambres fabricados por MACE.

1.3 Objetivo general

Estudiar los diferentes parámetros que afectan la síntesis de nanoalambres de silicio meso y microporoso usando como técnica de fabricación el ataque químico asistido por metal. Analizar las nanoestructuras como posibles plataformas de sensado de CO₂ mediante el depósito de un óxido metálico en la superficie.

1.4 Objetivos específicos

1. Sintetizar nanopartículas de oro (AuNps), por el método de Turkevich.
2. Sintetizar nanoalambres de silicio mediante MACE utilizando las AuNps como catalizador.
3. Caracterización morfológica (SEM superficie y sección transversal) y óptica (fotoluminiscencia) de los sustratos de silicio fabricados por MACE
4. Depositar óxido de estaño sobre uno de los sustratos con nanoalambres y hacer caracterización estructural (SEM, EDS).

5. Analizar respuesta eléctrica con 3 diferentes concentraciones de CO₂ a 100, 200, 300°C.

Referencias

1. T. Hellweg, M. Karg, New “smart” poly(NIPAM) microgels and nanoparticle microgel hybrids: Properties and advances in characterization. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14 (2009) 438–450.
2. I. Berlanga, Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D,1D y 2D [tesis doctoral]. Universidad Autónoma de Madrid, España. 2013.
K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, L. Shuitong, J. Zhu, Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles. *Advanced Functional Materials*, 16 (2006) 387-394.
3. E. Leobandung, L.J. Guo, Y. Wang, S.Y. Chou, Observation of quantum effects and Coulomb blockade in silicon quantum-dot transistors at temperatures over 100 K. *Appl. Phys. Lett*, 67(7) (1995) 938.
4. B. Tian, X. Zheng, T.J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, C.M. Lieber, Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. *Nature*, 449 (2007) 885-889.
5. V. Schmidt, H. Riel, S. Senz, S. Karg, W. Riess, U. Gösele, Realization of a silicon nanowire vertical surround-gate field-effect transistor. *Small*, 2 (2005) 85-88.
6. J. Goldberg, A.I. Hochbaum, R. Fan, P. Yang, Silicon vertically integrated nanowire field effect transistor. *Nano letters*, 6(5) (2006) 973-977.
7. K.Q. Peng, Y. Xu, Y. Wu, Y.J. Yan, S.T. Lee, J. Zhu, Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications. *Small*, 1 (2005) 1062- 1067.

8. V. Sivakov, G. Andra, A. Gawlik, A. Berger, J. Plentz, F. Falk, S.H. Christiansen, Silicon nanowire-based solar cells on glass: synthesis, optical properties, and cell parameters. *Nano Letters*, 9 (4) (2009) 1549–1554.
9. C.K. Chan, H.L. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui, High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotechnol.*, 3 (2007) 31-35.
10. K. Peng, J. Jie, W. Zhang, S.T. Lee, Silicon nanowires for rechargeable lithium-ion battery anodes. *Appl. Phys. Lett.*, 93 (2008). 033105.
11. Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C.M. Lieber, Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science*, 293 (2001) 1289-1292.
12. F. Patolsky, G. Zheng, C.M. Lieber, Fabrication of silicon nanowire devices for ultrasensitive, label-free, real-time detection of biological and chemical species. *Nature Protocols*, 1 (2006) 1711–1724.
13. Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. De Boor and U. Gösele, Metal-assisted chemical etching of silicon: a review. *Advanced Materials*. 23(2) (2011) 285-308
14. S.K. Srivastava et al. Excellent antireflection properties of vertical silicon nanowire arrays. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 94 (2010) 1506–1511.
15. A.I. Hochbaum, R. Chen, R.D. Delgado, W. Liang, E.C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, *Nature* 451 (2008) 163—167.
16. H. Han, Z. Huang, W. Lee, Metal assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications. *Nano Today* 9 (2014) 271—304

Capítulo II

Marco Teórico

El silicio poroso fue descubierto accidentalmente en los Laboratorios Bell a mediados de la década de 1950 por el matrimonio Uhlir, mientras desarrollaban experimentos de electropulido de obleas de silicio para aplicarlas en circuitos microelectrónicos. Bajos las condiciones de anodizado que ellos utilizaron las obleas de silicio no se disolvieron uniformemente como esperaban en lugar de eso aparecieron una red de huecos que se propagaron principalmente en las direcciones [100]. Este hallazgo por los Uhlir sólo fue reportado y de alguna manera olvidado [1].

El interés en el silicio poroso y en su nanoestructura volvió a resurgir en la década de los 90's, cuando Ulrich Goesele identificó efectos de confinamiento cuántico en el espectro de absorción del silicio poroso, casi simultáneamente Leigh Canham de la Agencia de investigación de defensa de Inglaterra reporto fotoluminiscencia de color rojo-anaranjado del material a temperatura ambiente [2,3]. Los efectos de confinamiento cuántico surgen cuando los poros se vuelven lo suficientemente extendidos para superponerse unos con otros generando filamentos en la nanoescala.

Con el descubrimiento de la emisión de luz visible del silicio poroso se produjo nuevamente un gran interés por este material. Debido a sus propiedades únicas como su gran área superficial, tamaño de poros controlables y química superficial manipulable hacen que este material pueda aplicarse en diversas áreas de la ciencia como: electrónica, óptica, biomedicina, sensado etc. [4].

2.1. Métodos de fabricación de nanoestructuras de silicio

Como se mencionó anteriormente la propiedad óptica luminiscente del silicio poroso, estimulo nuevamente la investigación en este material y en diversos métodos de síntesis a la par del descubrimiento de otras nanoestructuras. Existen principalmente dos métodos de fabricación de silicio poroso que se basan en el uso de un agente oxidante: ataque por manchado (stain etching y MACE derivado de este método) en el que el oxidante es suministrado por un agente químico y el ataque electroquímico donde el oxidante es suministrado por corriente electroquímica [5].

2.1.1 Ataque electroquímico

El ataque electroquímico es el método más utilizado para fabricar silicio poroso. Este método consiste en la anodización de silicio cristalino en una solución electrolítica de ácido fluorhídrico disuelto en base acuosa o etanólica y posteriormente pasar una corriente en el sistema, generalmente en un régimen galvanostático. El espesor de la película porosa, diámetro del poro, porosidad, microestructura, etc., dependen de las condiciones de anodizado a las cuales se exponga el sustrato; como la concentración de la solución electrolítica, densidad de corriente, tipo de oblea, tipo de dopaje, tiempo de ataque, temperatura y condiciones de secado [4].

2.1.2 Ataque por manchado (Stain etching)

En este se requieren especies oxidantes fuertes en solución que sean capaces de inyectar huecos en el sustrato de silicio. Entonces, el ataque al silicio se lleva a cabo en una solución de fluoruro en la cual la reacción se inicia mediante la inyección de huecos de un oxidante fuerte como el HNO_3 , obteniéndose como resultado películas de silicio poroso. Fuller *et al.* [6] Turner *et al.* [7] denominaron al proceso como “ataque por manchado” al observar la aparición de manchas de colores que aparecían en el sustrato después del

proceso. Debido a que algunos de los oxidantes utilizados contienen iones metálicos, a veces este método se ha denominado como “ataque asistido por metal”. Sin embargo, este término es incorrecto y se confunde fácilmente con otro método relacionado, en el cual una nanopartícula de metal actúa como catalizador de la inyección de huecos [8], este método es de gran interés para fines de este proyecto.

2.2. Ataque químico asistido por metal (MACE)

El MACE ha despertado gran interés en los últimos años debido a que es una técnica simple y de bajo costo, con la cual se pueden fabricar diversas estructuras de silicio: poros, nanoalambres, capas de silicio poroso [9] como se muestra en la figura 2.1. MACE permite controlar varios parámetros como: la forma de la sección transversal, diámetro, altura, control de la orientación cristalográfica. Casi todos los procedimientos pueden llevarse a cabo en un laboratorio de química sin un equipo especializado [10].

Es bien aceptado que MACE es un método derivado de la técnica ataque por manchado (descrita anteriormente). Ambas se basan en el principio en la inyección de huecos iniciada por un agente oxidante que induce la oxidación del silicio [11-13]. La primera demostración de MACE se llevó a cabo en 1997, cuando un sustrato de silicio cubierto con aluminio fue atacado con una solución compuesta de HF, HNO₃ y H₂O, lo que resultó en una capa de silicio poroso. El tiempo necesario para la formación de poros disminuyó significativamente debido a la presencia de la película de aluminio sobre la superficie del silicio [14]. Sin embargo, el aluminio presentaba algunos inconvenientes ya que se veía afectado por los ácidos en la reacción así que se sustituyó por metales más resistentes [5]. Li y Bonh en el año 2000 estudiaron la influencia de diferentes metales nobles al depositar una delgada capa de Au, Pt o Au/Pd sobre la superficie de silicio y atacar los sustratos con una solución compuesta de HF, H₂O₂ y etanol. El resultado de esta

investigación fue la obtención de estructuras de silicio con diferentes características morfológicas [13].

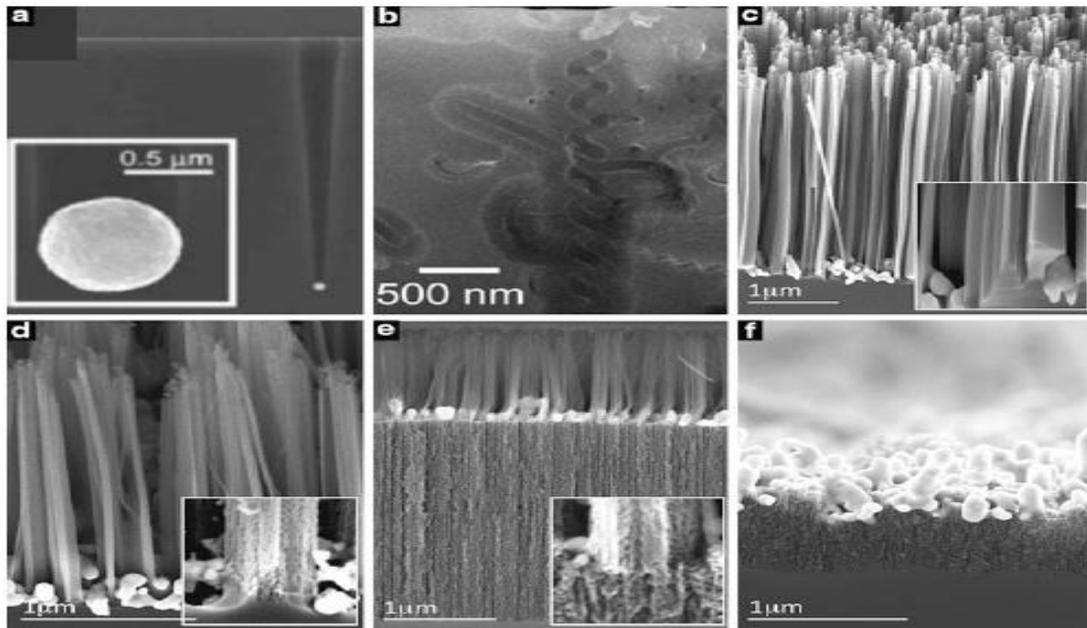


Figura 2. 2 Descripción general de nanoestructuras fabricadas mediante MACE a) nanoporos con paredes solidas [15] b) nanoporos con paredes mesoporosas [16] c) nanoalambres sólidos d) nanoalambres mesoporosos e) nanoalambres porosos sobre silicio poroso f) silicio poroso [17].

Entonces en un procedimiento típico de MACE un sustrato de silicio cubierto por un metal noble, ya sea en forma de nanopartícula o de película delgada, se somete a un ataque compuesto por HF y un agente oxidante (H_2O_2 es el oxidante más empleado). El silicio en contacto con el metal noble es atacado más rápidamente que el silicio lejano al metal, como resultado el metal noble se hunde en el sustrato generando poros o adicionalmente nanoalambres. Las morfologías detalladas de las estructuras de silicio resultantes dependen principalmente de la forma inicial del metal noble. Además, bajo ciertas condiciones estructuras microporosas se forman en regiones donde no existe cobertura de metal [13].

En los siguientes apartados se describirán con más detalle los parámetros que rigen el proceso MACE.

2.2.1. Oxidantes

Una gran variedad de sales metálicas puede inducir la oxidación del silicio sin la adición de ninguna otra especie oxidante, ya que el potencial electroquímico de las sales es lo suficientemente alto para inyectar huecos en la banda de valencia del silicio por lo tanto el metal depositado no es necesario para que ocurra la disolución del silicio [17]. Sin embargo, el metal tiene dos funciones actuar como catalizador en la transferencia de cargas entre el silicio y el oxidante y dar la morfología a las estructuras atacadas. Algunas de las sales más empleadas son AgNO_3 , $\text{KAuCl}_4 / \text{HAuCl}_4$ o $\text{K}_2\text{PtCl}_6 / \text{H}_2\text{PtCl}_6$.

Por otro lado, se ha visto una diferencia clara en las morfologías resultantes del silicio al usar diferentes especies oxidantes en la solución electrolítica. Por ejemplo, en un estudio realizado por Hadjersi (2007) observó que un sustrato de silicio atacado con una solución compuesta por $\text{HF}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$ resultó en una estructura altamente porosa a diferencia de otra atacada con $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ [18].

El peróxido de hidrógeno es hasta ahora el oxidante más empleado en MACE. Las concentraciones de H_2O_2 y HF afectan no sólo en la velocidad de ataque, sino también las morfologías de las estructuras obtenidas. Un poro inducido por una partícula de Pt en una solución electrolítica con baja concentración de HF , estuvo rodeado por una estructura porosa, la región porosa en la superficie del sustrato de silicio se extendió sobre una zona con un diámetro más grande que $1 \mu\text{m}$, mientras que el diámetro del poro fue menor de 50 nm . Un incremento en la concentración de HF redujo dramáticamente el tamaño de la estructura porosa circundante a menos de 100 nm [16].

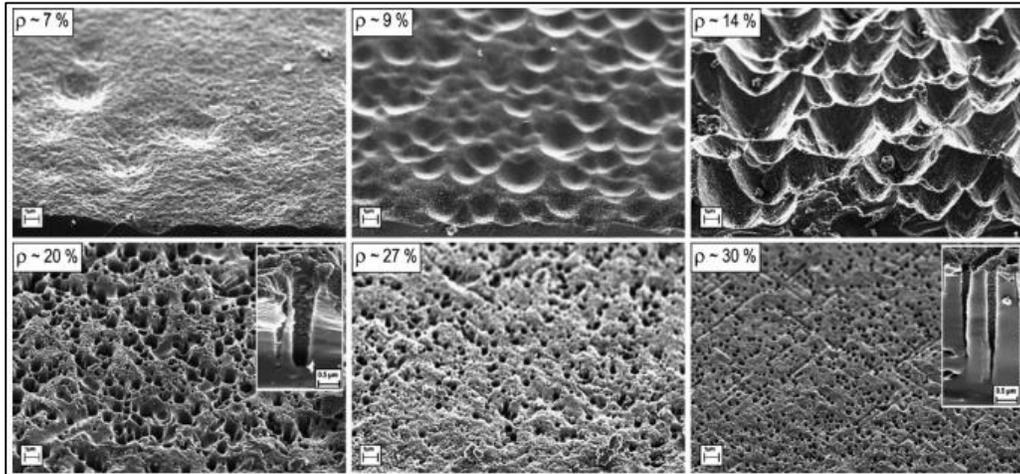
Chartier *et al.* (2008) estudiaron sistemáticamente la influencia de la relación $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ en la velocidad de ataque y en las morfologías de las estructuras obtenidas de sustratos de Si (p- (100), $1\text{-}2 \Omega \text{ cm}$) en los que se depositaron

nanopartículas de plata. Para fines de este estudio definieron un parámetro para correlacionar las concentraciones relativas de HF y H₂O₂ en solución con las estructuras de silicio resultantes. Este parámetro es “ ρ ” y se define como:

$$\rho = \frac{[\text{HF}]}{[\text{HF}] + [\text{H}_2\text{O}_2]}$$

La relación entre las morfologías atacadas y ρ se analizó de la siguiente forma: para $100\% > \rho > 70\%$ (alto porcentaje de HF), la velocidad de ataque fue determinada casi por completo por la concentración de H₂O₂, la mayoría de los huecos generados en la interfaz Ag/ Si en la punta del poro se consumieron localmente debido a que había suficiente HF disponible para disolver el silicio. Cuando ρ fue menor del 70 % (alto porcentaje de H₂O₂) la velocidad de ataque se determinó por la concentración de HF, en este caso la velocidad de consumo de los huecos en la punta del poro fue menor que la velocidad de generación de los mismos. En consecuencia, los huecos en exceso que no fueron consumidos podrían difundirse desde la punta hasta las paredes del poro dando lugar a estructuras microporosas en las paredes del poro. Con ρ muy pequeño o muy alta concentración de H₂O₂ la difusión de los huecos fue más pronunciada, los huecos difundidos llegaron hasta la superficie del sustrato de Si, por lo que la oxidación y disolución del silicio ocurrió en todas partes y el ataque se llevó a cabo en zonas independientes a la ubicación de las nanopartículas de plata. La figura 2.2 muestra imágenes de superficie de SEM de las estructuras de silicio obtenidas con diferentes magnitudes de ρ . Se pueden distinguir cuatro dominios correspondientes a la formación de silicio poroso, silicio poroso y microporoso simultáneamente en la figura 2.2 con porcentajes de ρ que van del 20 al 30%, lo cual indica alta concentración de HF, una disminución gradual de HF produce estructuras tipo cráter como se ve en la figura 2.2 con ρ de 9,14 y 20%. Por otro lado, con alta concentración de H₂O₂ como en el caso de la figura 2.2 con $\rho \sim 7\%$ se obtuvo una superficie con algunas irregularidades, pero pulida a nivel microscópico.

La influencia en la composición de la solución electrolítica es un parámetro importante en MACE, como se demostró en el estudio de Chartier et al. una gran variedad de morfologías de superficie se puede producir al ajustar las proporciones de HF/ H₂O₂ en la solución [11].



Figura

Figura 2.2 Imágenes SEM de sustratos p -Si (100) atacados en soluciones de diferentes valores de ρ [11].

2.2.2. Efecto catalizador del metal

Una amplia variedad de metales de transición puede catalizar la disolución del silicio. Sin embargo, los metales nobles favorecen la formación de nanoalambres porque conservan mejor su estructura durante el ataque ya que no se disuelven en HF. Las morfologías de las estructuras atacadas varían con el tipo de metal noble utilizado si se usan en forma de partículas o películas y también por el método de deposición del metal [9]. Se ha visto que nanopartículas de oro y plata inducen poros rectos al asistir el ataque químico [15,19] (figura 2.3 a y b) mientras que el comportamiento del platino es un tanto complejo al asistir el ataque. Tsujino *et al.* (2008) reportaron la formación de poros rectos y helicoidales al depositar nanopartículas de platino en solución [15,20] (figura 2.3 c). En contraste en la figura 2.3 d, se observa una muestra atacada con nanopartículas de platino que fueron depositadas con otros

métodos como el de sputtering resultando en poros curvados con una dirección de ataque aleatoria [21].

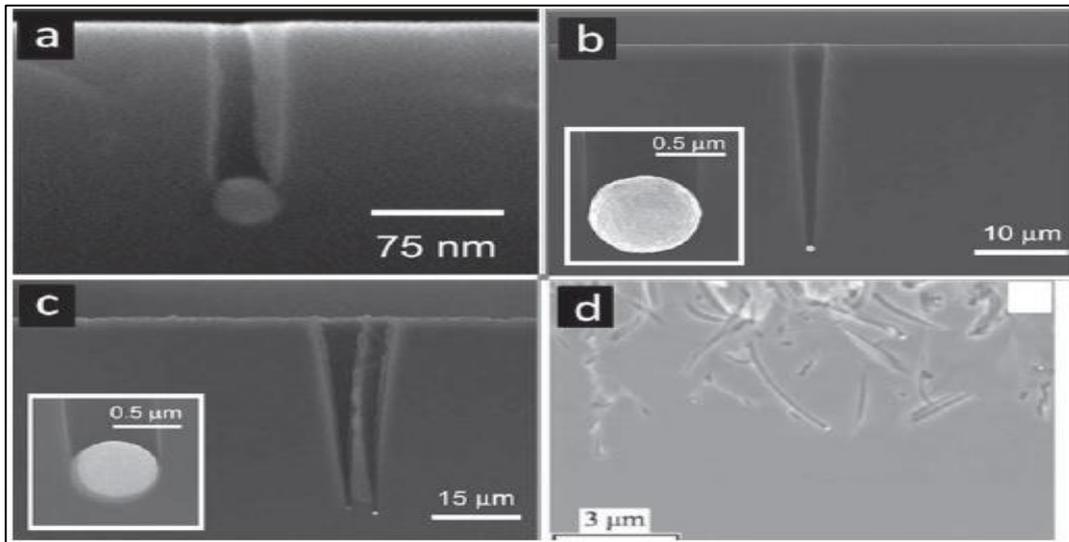


Figura 2.3 Morfologías típicas de las estructuras atacadas con a) partículas de Ag [19], b) partículas de Au [15], c, d) partículas de Pt [15,21].

Otro factor importante es que el tipo específico de metal noble influye en la velocidad de ataque al silicio. La diferencia en las velocidades de reacción y las morfologías de las estructuras aún no se ha explicado bien en la literatura. Sin embargo, una posible razón es la actividad catalítica de cada metal para reducir el H_2O_2 . Como se introdujo en la sección 2.3 la inyección de huecos es necesaria para la disolución del silicio, cuando se inyectan más huecos el ataque es más rápido, aumentando la posibilidad de que los huecos se difundan desde el frente de ataque hacia las paredes de las estructuras atacadas (poros, nanoalambres, etc.), favoreciendo la formación de microporosidades dentro y fuera de la estructura obtenida [10]

2.2.3 Efecto de las propiedades intrínsecas del silicio

2.2.3.1 Tipo y nivel de dopaje del sustrato de silicio

Dentro de la variedad de condiciones de reacción exploradas en la literatura, MACE ha demostrado una dependencia limitada del tipo de dopaje del sustrato como lo demostrado en un estudio realizado por Geyer et al. (2015) tanto silicio tipo p y tipo n fueron atacados con una solución de HF/H₂O₂ a una concentración específica como medida de control, de este estudio concluyeron que la morfología de las estructuras resultantes de silicio dependen del nivel de dopaje y no particularmente del tipo de dopaje [22].

Zhang et al. (2008) realizaron un estudio en donde atacaron sustratos tipo p y tipo n de la misma resistividad (7–13 Ω cm). La velocidad de reacción fue más lenta para el sustrato tipo p que para el tipo n. Además de influir en la velocidad de reacción, la concentración de dopantes del sustrato de silicio también influyó en la morfología de las estructuras atacadas. Con el aumento en el nivel de dopaje, los nanoalambres de Si resultantes de MACE se vuelven más ásperos y finalmente se convierten en nanoalambres que contienen micro o mesoporos [23].

Hochbaum *et al.* (2009) obtuvieron nanoalambres de silicio mesoporosos, en sustratos tipo p altamente dopados, La figura 2.4 a muestra una imagen de SEM de sección transversal de los nanoalambres obtenidos, orientados verticalmente en el sustrato. Mediante micrografías de TEM se observó la porosidad de un nanoalambre como se muestra en la figura 2.4 b, c [24].

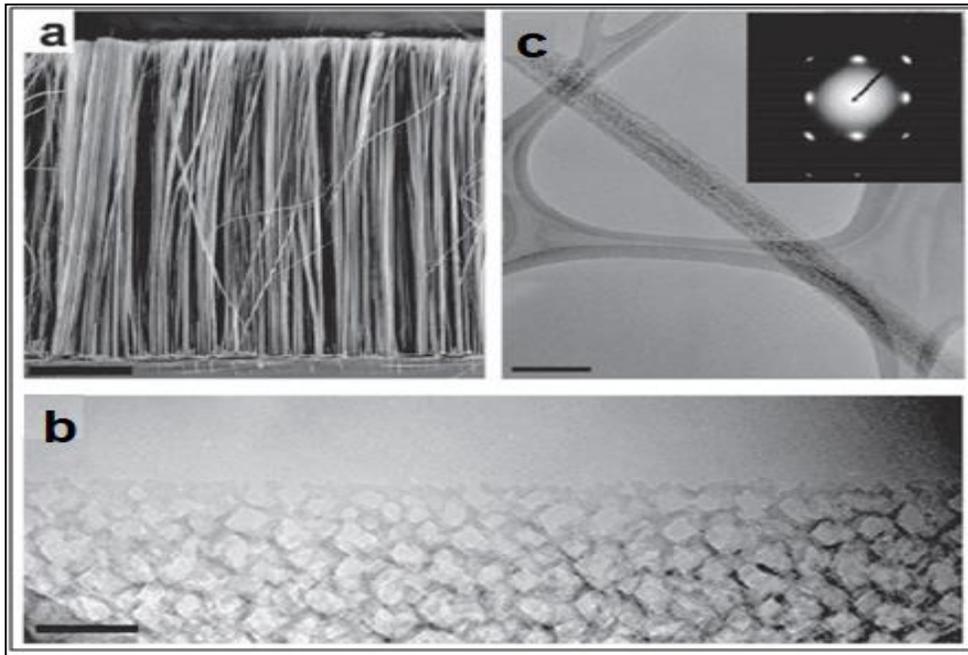


Figura 2.4 Caracterización estructural de nanoalambres de silicio porosos fabricados por MACE, en sustratos altamente dopados. a) SEM de sección transversal de la matriz de nanoalambres porosos. Los nanoalambres están orientados verticalmente y forman parte de un cristal de silicio que incluye la oblea restante en la que fueron fabricados ($<0.005 \Omega \text{ cm}$). b) Imagen de microscopia TEM de un nanoalambre poroso, c) Imagen de TEM del nanoalambre poroso a partir del cual se obtuvo el patrón de difracción electrónica (Imagen insertada en la esquina superior derecha), el patrón de difracción indica que el nanoalambre es monocristalino [24].

El comportamiento morfológico en función del nivel y tipo de dopaje en los experimentos de Hochbaum *et al.* es análogo a los fenómenos descritos por Li y Bohn *et al.* en los experimentos de estos últimos, un sustrato de Si tipo p altamente dopado ($0.01\text{-}0.03 \Omega \text{ cm}$) cubierto con oro se atacó formando una estructura columnar de 350 nm de longitud (nanoalambres de Si) en solución de HF / H_2O_2 , el área sin metal fue atacada, formando una estructura mesoporosa de alrededor de 3 nm, con una profundidad de ataque de 250 nm, mientras que la profundidad en el área sin metal sobre un sustrato de Si ligeramente dopado ($1\text{-}10 \Omega \text{ cm}$) fue de aproximadamente 10 nm. Tanto los

sustratos de tipo p como los de tipo n exhibieron un comportamiento de ataque químico similar [13].

Cabe recalcar que hay diferentes conclusiones en relación al tipo y nivel de dopaje con las estructuras de silicio resultantes por lo que aún no hay estudios concisos sobre la influencia de las propiedades intrínsecas de los sustratos de silicio [25].

2.2.3.2 Orientación cristalográfica del sustrato de silicio

Los datos disponibles en la literatura sugieren que a bajas velocidades de reacción se da un ataque preferencial en la dirección [100] independientemente de la orientación del sustrato [26-30]. Este fenómeno ha sido justificado por los requisitos de energía para la ruptura de los enlaces en el silicio [9]. Para la oxidación y disolución de un átomo de silicio de la superficie de un sustrato, es necesario romper los enlaces que conectan a dicho átomo con los átomos de abajo, el número de enlaces de un átomo en la superficie está determinado por la orientación cristalográfica del sustrato. Cada átomo en la superficie de un sustrato (100) tiene dos enlaces mientras que un átomo en la superficie de un sustrato (110) o (111) tiene tres enlaces [31]. Bajas velocidades de reacción están asociadas con bajas velocidades de inyección de huecos, que a su vez inducen un ataque preferencial en la dirección [100] ya que solo deben romperse dos enlaces para que el ataque progrese. La orientación en el ataque químico puede controlarse ajustando la concentración de oxidante (H_2O_2) en la solución o la temperatura. En general alta concentración de H_2O_2 y altas temperaturas propician velocidades de reacción más rápidas, al controlar adecuadamente las condiciones de ataque, es posible obtener nanoalambres sólidos y mesoporosos para todas las orientaciones [9].

2.2.4. Temperatura

Algunos estudios han investigado el papel de la temperatura en MACE. Lo cual parece tener diversos efectos, uno de ellos es proporcionar energía al sistema, acelerando su cinética. Un aumento de temperatura también puede inducir la transición de una estructura sólida a una estructura porosa como lo demostrado en un estudio por Chen *et al.* (2010) en donde temperaturas superiores a 50° C fueron necesarias para obtener nanoalambres porosos a partir de sustratos de silicio tipo n ligeramente dopados [32]. Sin embargo, a temperatura ambiente también es posible obtener nanoalambres de silicio poroso [33].

2.2.4.1 Composición de la solución electrolítica

La adición de algún tipo de disolvente en la solución electrolítica también juega un papel importante en el ataque químico. Etanol es típicamente el disolvente más empleado en la solución electrolítica, debido a que en el ataque anódico del silicio se forman burbujas de hidrógeno en la superficie, al añadir etanol se reduce la formación de estas permitiendo una mejor infiltración de la solución electrolítica en los poros. Según un estudio realizado por Chiapini *et al.* etanol en diferentes concentraciones añadido a una solución electrolítica compuesta por HF/H₂O₂ indujo un cambio progresivo en la morfología de los nanoalambres, de sólidos a nanoalambres mesoporosos y eventualmente al electropulido de la superficie [17]. Del mismo modo, la adición de metanol aumentó el área superficial de micropartículas de silicio poroso sintetizadas por MACE, este efecto se atribuyó a la reducción de burbujas y a la humectación mejorada, efectos asociados por la adición de dicho alcohol [34].

Zhan *et al.* (2016) estudiaron el efecto de la adición de diferentes tipos de alcohol (alcoholes monohidroxilados) en la solución electrolítica, reportando que a medida que aumenta el número de carbonos del alcohol la densidad de poros disminuyó, además de afectar el tamaño de los poros. Estos resultados

demonstraron la importancia de los alcoholes en la cinética de disolución del silicio, lo cual tiene un impacto directo en el proceso de crecimiento de los poros [35].

2.2.5 Mecanismo de reacción del MACE

Las reacciones químicas o electroquímicas en MACE ocurren preferencialmente cerca del metal noble. Se han propuesto varias reacciones catódicas y anódicas [11, 13, 15, 23,36-39] para describir este método análogo al ataque electroquímico del Si en HF y al ataque por manchado en HF/HNO₃.

Es bien aceptado que el H₂O₂ se reduce en el metal (reacción catódica):

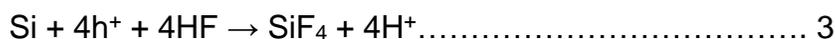


Además, se ha propuesto que la reducción de protones en H₂ es otra reacción catódica adicional a la reacción 1 [13,40].

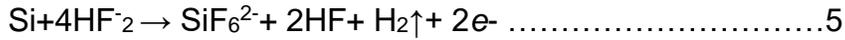


En otros estudios se ha observado que en ausencia de H₂O₂ u O₂, una solución de HF no genera reacción de ataque en los sustratos de silicio decorados con partículas de Pt [41], la generación de gas se le ha atribuido a una reacción anódica. Mientras tanto, la posibilidad de que el gas sea generado por el decaimiento del H₂O₂ fue excluida porque no hubo generación de gas cuando se atacó un sustrato de silicio decorado con partículas de Ag, usando una solución con alta concentración de H₂O₂ en ausencia de HF [11]. En el ánodo es donde se lleva a cabo la oxidación y disolución del Si. Existen diversos modelos propuestos para explicar el proceso de disolución de Si, que han sido clasificados en tres grupos [10]:

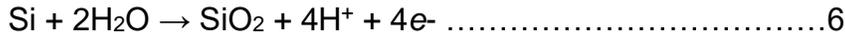
Disolución directa de Si en estado tetravalente (R1)



Disolución directa del Si en estado divalente (R2)

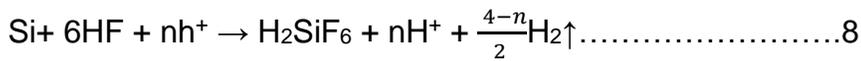


Formación de óxido de silicio seguida de una disolución de óxido (R3)

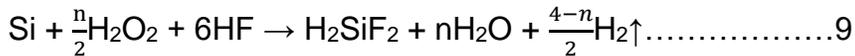


Los modelos R2 y R3 difieren en que el óxido de Si se forma en la superficie del sustrato de Si antes de la disolución de Si y si se genera H₂ acompañando la disolución. Por otro lado, el modelo R2 parece suceder porque el hidrógeno se genera en un ataque típico. Sin embargo, si el modelo R3 ocurre simultáneamente sigue siendo una pregunta abierta debido a la dificultad en la exploración in-situ y exsitu del estado de la superficie.

Por otro lado, Chartier *et al*, propusieron una reacción mixta compuesta por una disolución divalente y tetravalente de silicio [11]:



Y la reacción global es:



La reacción estequiométrica anterior está relacionada con la máxima velocidad de reacción y se ha propuesto que n=3.

Con base en los resultados anteriores, en la figura 2.5 [10], se describe tentativamente el proceso general de MACE donde: (1) El oxidante se reduce preferencialmente en la superficie del metal noble. (2) Los huecos generados debido a la reducción del oxidante se difunden a través del metal noble y son inyectados en el silicio que está en contacto con el metal. (3) El silicio es oxidado por la inyección de huecos y es disuelto por el HF en la interface Si/metal. (4) La concentración de huecos tiene su máximo en la interface Si/metal. Por lo tanto, el silicio que está en contacto con el metal es atacado

mucho más rápidamente por el HF que el silicio desnudo sin la cobertura de metal. (5) Los huecos se difunden desde el silicio debajo del metal noble hacia áreas donde no hay metal o hacia las paredes del poro o nanoalambre si la velocidad de consumación de huecos en la interface Si/metal es más pequeña que la velocidad de inyección de huecos. Las áreas donde no hay metal o las paredes de la estructura atacada pueden ser atacadas nuevamente y formar microporosidades.

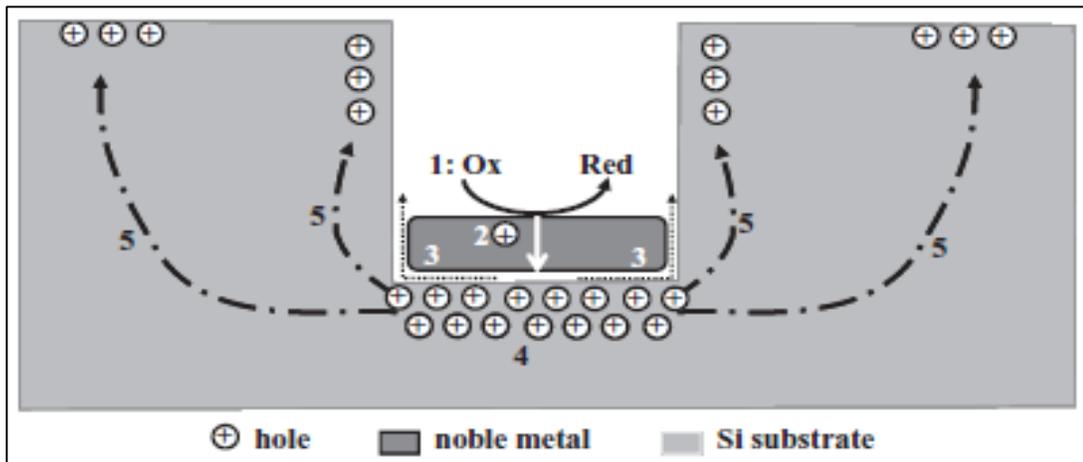


Figura 2.5 Esquema del proceso involucrado en MACE [10]

2.3 Caracterización óptica de los nanoalambres de silicio poroso

Existen dos formas diferentes de la propagación de la luz al interactuar con el silicio poroso. En el primer caso en un medio poroso con una dimensión o geometría de poro más pequeña que la longitud de onda de interés, la luz no distingue entre poros y silicio nanoestructurado remanente que forman al silicio poroso, la interacción se puede describir con aproximaciones de medio efectivo, donde una función dieléctrica macroscópica se evalúa como una combinación de funciones dieléctricas de silicio y aire [42,43]. El segundo caso está dado cuando el tamaño de las estructuras es igual o mayor que la longitud de onda de la luz incidente. Lehmann *et al.* reportaron que una delgada lamina de material macroporoso funciona en principio como un filtro óptico, es decir,

una red de poros con diámetros y longitudes del orden de micrómetros separan las longitudes de onda más grandes dejando pasar las longitudes de onda más pequeñas que el diámetro del poro. De manera que el silicio y otros semiconductores porosos constituyen materiales con propiedades ópticas ajustables que se pueden escalar desde el infrarrojo lejano (IR) al ultravioleta (UV) simplemente ajustando la geometría de los poros [43].

2.3.1 Reflectancia

El silicio en bulto tiene un color gris, pero puede ser negro cuando su reflectancia se reduce por la nanoestructuración [44]. En particular los nanoalambres de silicio han sido altamente estudiados por sus propiedades de baja reflectividad y amplia absorción de radiación electromagnética, que los hace adecuados para diversas aplicaciones de acumulación de energía.

Se ha reportado que una fuerte dispersión de luz da como resultado el atrapamiento de la luz de excitación por los nanoalambres de silicio, lo cual causa estas bajas reflexiones en comparación con las obleas de Si en bulto [45].

La alta propiedad antirreflejante de los nanoalambres de silicio se puede atribuir a tres razones: 1) las matrices de los nanoalambres tienen morfologías estructurales similares a una multicapa antirreflejante, 2) la superficie de los nanoalambres de silicio tienen una porosidad variable desde la parte superior (en la interface nanoalambres de Si-aire) hasta la parte inferior (en la interface nanoalambres de Si- sustrato de Si) donde el gradiente de porosidad causa diferentes índices de refracción, 3) la porosidad, las superficies altamente rugosas y el ensamblaje de la red de los nanoalambres pueden provocar una fuerte dispersión de la luz y en consecuencia su absorción [46].

2.3.2 Fotoluminiscencia

Desde el descubrimiento de la propiedad óptica de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de muestras de silicio poroso fabricado electroquímicamente [2], los nanomateriales de silicio luminiscentes se han estudiado ampliamente para aplicaciones que van desde dispositivos emisores de luz hasta sensores químicos y biológicos [47].

La fotoluminiscencia es el fenómeno de absorción y emisión de luz de un material y es por mucho el método de caracterización más empleado en las investigaciones de silicio poroso [48].

El mecanismo por el cual el silicio poroso es fotoluminiscente aún es controversial. Sin embargo, la teoría más aceptada para explicar este fenómeno recae en efectos de confinamiento cuántico. En particular la banda prohibida de energía juega un papel fundamental para entender dicho mecanismo.

En física de semiconductores la banda prohibida es un rango de energía en un sólido en el cual no pueden existir estados electrónicos. La banda prohibida generalmente se refiere a la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. En un semiconductor la banda prohibida siempre es uno de dos tipos: banda prohibida indirecta y banda prohibida directa. En una banda indirecta, un fotón no puede ser emitido porque el gasto de energía que sucede cuando se transfiere el momento en forma de fonón a la red cristalina no deja energía disponible para la emisión de este, (figura 2.6 a). La banda prohibida es directa (figura 2.6 b) cuando el momento de los electrones y huecos es la misma en ambas la banda de conducción y banda de valencia; un electrón de la banda de conducción puede anular directamente a un hueco en la banda de valencia liberando el exceso de energía en forma de fotón, a este fenómeno se le conoce como recombinación radiativa par electrón-hueco [49].

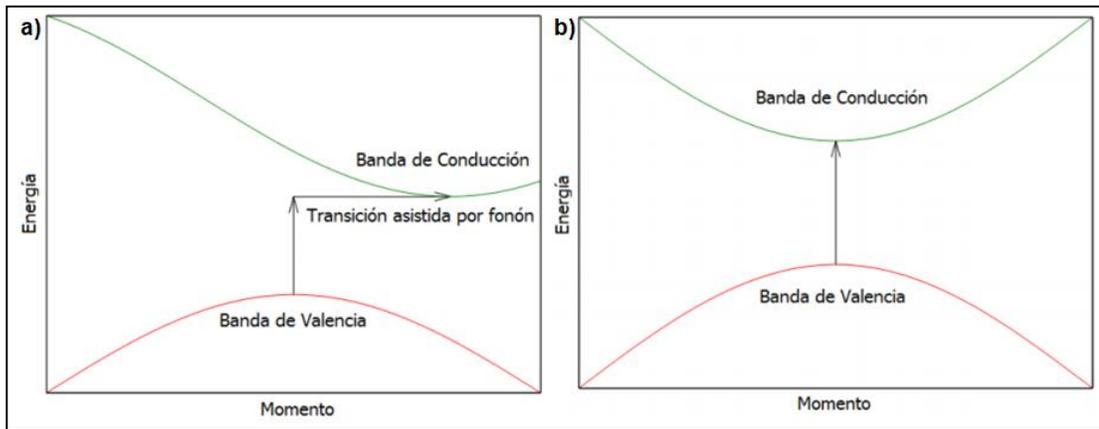


Figura 2.6 Banda de energía prohibida a) indirecta b) directa [49]

El silicio pertenece a la familia de semiconductores de banda prohibida indirecta, lo cual convierte al silicio en bulto en un emisor de fotoluminiscencia ineficaz, porque como se mencionó anteriormente la recombinación del par electrón-hueco compite con procesos no radiativos en el sistema. Sin embargo, una de las formas más efectivas para convertir una transición óptica indirecta en una directa es formar una estructura de superredes [50] como en el silicio poroso. La emisión del silicio poroso es mucho más eficiente que el proceso correspondiente en el silicio en bulto debido a una combinación de dos efectos: 1) las funciones de onda de electrones y huecos se superponen de manera más efectiva en el silicio confinado cuánticamente; 2) los nanocristales luminiscentes están sustancialmente libres de impurezas y los defectos de la red no son tan accesibles cuando el silicio en bulto se divide en dominios nanocristalinos [47].

2.3.3 Aplicaciones de las nanoestructuras de silicio.

Durante la última década, se ha centrado una enorme atención en las aplicaciones potenciales de las nanoestructuras de silicio en áreas como: conversión y almacenamiento de energía, dispositivos emisores de luz y sensores debido a las peculiares propiedades eléctricas, ópticas y fisicoquímicas en comparación con su contraparte en bulto [51].

Superficies antireflejantes son importantes para mejorar el rendimiento de muchos dispositivos ópticos y optoelectrónicos. Por ejemplo, las superficies de obleas de silicio cristalino tienen una alta reflectancia (35-40%), lo cual limita la eficiencia de conversión de energía en celdas solares basadas en silicio. Sin embargo, se ha demostrado que la nanoestructuración del silicio puede superar esta problemática ya que por lo general sus superficies lucen oscuras, lo cual es un indicativo de baja reflectividad [46]. Bachtouli *et al.* (2014) reportaron que los nanoalambres de silicio sintetizados mediante MACE tuvieron menos del 10% de reflectancia en comparación con el silicio en bulto [52]. Se ha demostrado que una celda solar basada en nanoalambres de silicio puede lograr una absorción eficiente de la luz solar utilizando solo el 1% del material activo requerido en una celda solar convencional [53]. Esto hace a los nanoalambres de silicio un material prometedor para su aplicación en celdas solares.

Actualmente la fuente de energía más popular para un amplio espectro de dispositivos electrónicos son las baterías recargables de iones de litio debido a su capacidad de almacenamiento de energía relativamente alta y sus largos ciclos de vida útil. La batería convencional de iones de litio se compone de un electrodo negativo a base de carbono (ánodo), un electrodo positivo a base de una estructura con capa de óxido de litio (cátodo) y un electrolito [51]. Los nanoalambres de silicio pueden mejorar la capacidad de almacenamiento del ánodo de la batería de litio, ya que para el almacenamiento de un ion de litio generalmente se necesitan seis átomos de carbono, mientras que cuatro iones de litio se pueden almacenar en un átomo de silicio. Por lo tanto, se anticipa que un electrodo de Si tiene una capacidad de almacenamiento mucho mayor que el electrodo de carbono [54]. Adicionalmente los nanoalambres fabricados con MACE tienen superficies rugosas y porosas, por lo cual tienen mayor capacidad de carga, mejor conductividad y ciclos estables más duraderos, estas características facilitan el transporte de carga y la inserción/extracción

de los iones de litio. Los nanoalambres de silicio están siendo ampliamente explorados como un ánodo de alto rendimiento [51].

Otra de las aplicaciones de los nanoalambres de silicio es en el área de sensado. Dado que la geometría unidimensional proporciona ventajas distintas, como una alta relación superficie / volumen y propiedades únicas de transporte de carga, la aplicación potencial de nanoalambres en dispositivos de detección químicos o biológicos ha atraído una gran atención. En particular, la biocompatibilidad y adaptación de la superficie de los nanoalambres de silicio permite desarrollar dispositivos de detección altamente sensibles, selectivos y estables [51]. En secciones posteriores se describirá con más detalle la utilización de los nanoalambres de silicio funcionalizados con SnO₂ para detección de gas CO₂.

2.4 Sensores químicos de gases

Un sensor es un dispositivo capaz de detectar y convertir un fenómeno físico del entorno en una señal medible [55]. De acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés), “un sensor químico es un dispositivo que transforma una señal química en una señal analítica de utilidad”, es decir, son instrumentos que a partir de un receptor, transforman la información química (que puede provenir de una reacción química o de una propiedad física del sistema investigado) en una forma de energía, la cual puede ser medida por el transductor convirtiéndola en una señal útil, generalmente una señal eléctrica [56].

Los sensores químicos para la detección de gases que usan óxidos metálicos semiconductores se han estudiado ampliamente con el propósito de aplicaciones prácticas como: detectores de fugas de gas y monitoreo ambiental. Este tipo de sensores al exponerse a un gas particular (gas objetivo) de una concentración determinada, cambian su resistencia eléctrica. El proceso de sensado de gases por un dispositivo semiconductor involucra

dos funciones clave (figura 2.7), a) la superficie que actúa como receptor tiene la función de reconocer el gas objetivo en la interfaz sólida, lo cual induce un cambio electrónico en la superficie del óxido metálico y b) transducción del fenómeno superficial en un cambio de resistencia [57]. La resistencia eléctrica puede incrementar o disminuir según el tipo de cargas mayoritarias de la película semiconductor y de la naturaleza del gas (si es oxidante o reductor) [58].

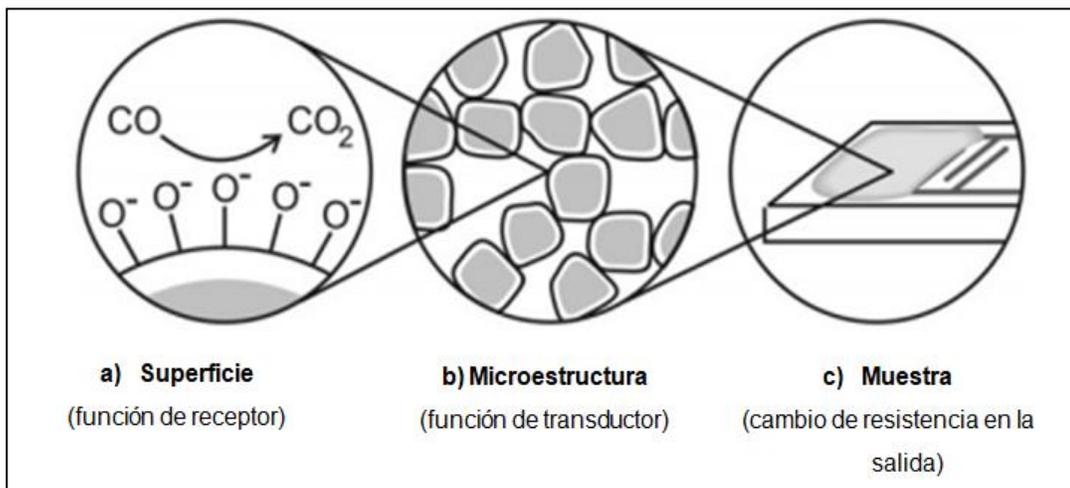


Figura 2.7 Función de receptor y transductor de un sensor de gas semiconductor. a) Superficie que proporciona la función de receptor, b) microestructura de la capa sensible, que proporciona la función de transductor, c) elemento que permite la detección del cambio en la resistencia de salida de la capa sensible [59].

2.4.1 Semiconductores como sensores de gas

Debido a sus limitaciones a altas temperaturas los semiconductores típicos como el silicio y el germanio no son utilizados como material sensible para sensado químico. Sin embargo, se utilizan como plataformas de soporte para depositar películas de óxidos metálicos [60]. Existen muchos óxidos metálicos, pero no todos son apropiados para la detección de gases, estos óxidos están conformados por metales de transición como: Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 o de post transición como: ZnO y SnO_2 . El criterio de selección del óxido metálico para sensor de gas se basa en su estructura electrónica [61].

Los óxidos metálicos semiconductores se clasifican en tipo p o tipo n, la diferencia en la respuesta de sensado entre un sensor construido con uno u otro material se basa en los efectos de la ionosorción de oxígeno en la superficie del material que genera un cambio en la concentración de los portadores de carga del sistema. Un semiconductor tipo n es aquel en donde los portadores de carga mayoritarios son electrones, al interactuar con un gas reductor se produce un aumento en la conductividad, por el contrario, cuando se expone a un gas oxidante se genera una capa de agotamiento en la superficie con menor concentración de electrones que resulta en un aumento de resistencia. Por otro lado, el semiconductor tipo p los portadores de carga mayoritarios son huecos y efectos contrarios se observan en este material ya que muestra un incremento en la conductividad en presencia de un gas oxidante, con un gas reductor se produce un aumento en la resistencia, donde los electrones introducidos en el material reducen la concentración de huecos [62]. Según lo reportado por varios autores se prefiere utilizar materiales tipo n, debido a que los materiales tipo p son más inestables y tienden a cambiar un átomo de oxígeno de su red por un átomo de oxígeno del aire.

2.4.2 Propiedades del SnO₂

El óxido de estaño es un semiconductor tipo n con un ancho de banda prohibida de 3.37 eV. Debido a sus vacancias de oxígeno en su estructura que actúan como donantes de electrones es ampliamente utilizado como sensor de gases [63]. El SnO₂ en estado sólido tiene una estructura cristalina tetragonal tipo rutilo. Según esta disposición, los átomos de estaño ocupan el centro de un octaedro casi regular constituido por los átomos de oxígeno. Por lo tanto, cada átomo de oxígeno se halla rodeado por tres átomos de estaño dispuestos aproximadamente en forma de triángulo equilátero como se muestra en la figura 2.8. El SnO₂ presenta un punto de fusión aproximadamente de 1630 °C lo que permite utilizarlo en aplicaciones a altas temperaturas. En su forma estequiométrica el SnO₂ es un aislante eléctrico,

sin embargo, en su forma habitual no estequiométrica tiene una marcada presencia de vacantes de oxígeno, lo que le transforma en un buen conductor degenerado. La energía de formación de estos defectos intrínsecos es aproximadamente de 2.25 eV razón por la cual generalmente aparecen en elevada concentración en su estructura. Las vacancias de oxígeno generan niveles donadores por debajo de la banda de conducción, estas son responsables de su conductividad tipo n [64].

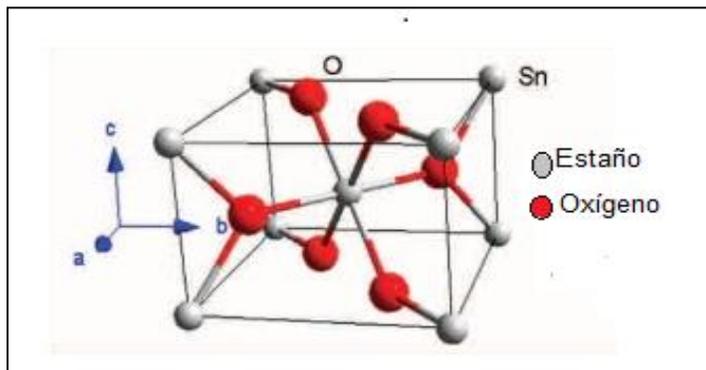


Figura 2.8 Celda unitaria del SnO₂ [64].

2.4.2.1 Estados superficiales

Se le llama estados superficiales a los estados energéticos de las cargas superficiales del material que pueden comportarse como donadores o aceptores dependiendo de la naturaleza del semiconductor. Este tipo de estados energéticos se distribuyen dentro de la banda de energía prohibida con una densidad menor a la de los estados energéticos de la banda de valencia y conducción [65].

De acuerdo con la naturaleza de su origen existen dos tipos de estados superficiales: intrínsecos y extrínsecos. Los estados superficiales intrínsecos se crean por las imperfecciones estructurales de la superficie o por átomos de impurezas del material [66]. Los estados superficiales extrínsecos se crean cuando el gas objetivo interactúa químicamente con la superficie del material.

En el óxido de estaño estos estados se producen cuando la superficie adsorbe el oxígeno de la atmosfera a través de enlaces superficiales lo cual genera la formación de estados aceptores mediante el atrapamiento de carga superficial, esto genera cambios en la densidad de carga creando una zona de agotamiento [67]. La zona de agotamiento es el *doblamiento* de la banda de conducción y de valencia de la superficie, hacia energías más altas creando una barrera de potencial que impide el proceso de conducción a través del material. Entre más electrones se atrapen en la superficie, la densidad de carga superficial se incrementará, el doblamiento de las bandas será mayor y la zona de agotamiento se ensanchará [68].

2.4.3 Mecanismo de sensado de CO₂ utilizando SnO₂

Los mecanismos fundamentales que causan una respuesta al gas aún son controversiales, pero esencialmente la captura de electrones de las moléculas adsorbidas y la flexión de banda inducida por estas moléculas cargadas son responsables de un cambio en la conductividad [69]. Una vez que las especies de oxígeno se adsorben en la superficie del SnO₂ extraen los electrones de los nanocristales del SnO₂ formando una capa de agotamiento que actúa como una barrera de Schottky. Cuando el sensor de SnO₂ está expuesto al CO₂, las moléculas de CO₂ pueden adsorberse directamente sobre la superficie de SnO₂ atrapando electrones como se muestra en la ecuación (1) y reacciona con la superficie adsorbida especie como se muestra en Ec. (2). En ambos casos hay un aumento de resistencia debido a extracción de más electrones de la superficie de SnO₂. Este cambio en la resistencia se considera como sensibilidad [70].

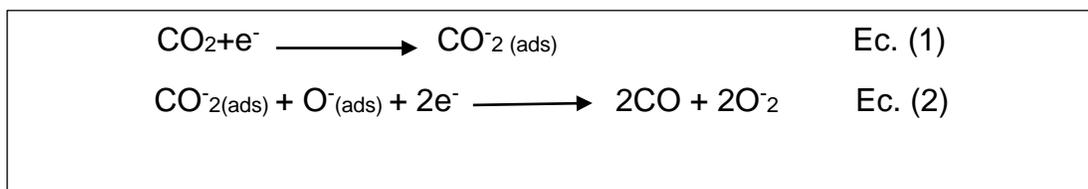


Figura 2.9 Mecanismo de reacción de CO₂ frente a SnO₂.

Referencias

1. A. Uhler, Electrolytic shaping of germanium and silicon, *Bell System. Tech. J.* 35 (1956) 333-347.
2. L.T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution, *Appl. Phys. Lett.* 57(10) (1990) 1046 – 1048.
3. V. Lehmann and U. Gösele, Porous silicon formation: a quantum wire effect, *Appl. Phys. Lett.* 58(8) (1991) 856-858.
4. M.J. Sailor, *Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications*, first ed, John Wiley & Sons, Germany, 2012.
5. R.F. Valderas, *Estudio de las aplicaciones del silicio poroso como transductor de señal óptica en el área de detección [Tesis doctoral]*. Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México. 2016.
6. C.S. Fuller and J.A. Ditzenberger, Diffusion of donor and acceptor elements in silicon, *J. Appl. Phys.* 27 (1957) 544–553.
7. D.R. Turner, On the mechanism of chemically etching germanium and silicon, *J. Electrochem. Soc.* 107 (1960) 810–816.
8. K.W. Kolasinski, Porous silicon formation by stain etching in: Canham L.T. *Handbook of porous silicon*. Springer. Switzerland, (2014).
9. C. Chiapini, Mace silicon nanostructures in: Canham L.T. *Handbook of porous silicon*. Springer. Switzerland, (2014).
10. Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. De Boor and U. Gösele, Metal-assisted chemical etching of silicon: a review. *Advanced Materials.* 23(2) (2011) 285-308.
11. C. Chartier, S. Bastide, C. Lévy-Clément, Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H₂O₂. *Electrochimica Acta.* 53 (2008) 5509–5516.

12. K.W. Kolasinski, Silicon nanostructures from electroless electrochemical etching. *Curr Opin Solid State Mater Sci.* 9 (2005) 73–83.
13. X. Li, P.W. Bohn, Metal-assisted chemical etching in HF/H₂O₂ produces porous silicon. *Appl Phys Lett.* 77 (2000) 2572–2577.
14. D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov and M. Kamenova, Preparation of thin porous silicon layers by stain etching. *Thin Solid Films.* 297 (1997) 9-12.
15. C-L. Lee, K. Tsujino, Y. Kanda, S. Ikeda, M. Matsumura, Pore formation in silicon by wet etching using micrometre-sized metal particles as catalysts. *J Mater Chem*, 18 (2008) 1015-1020.
16. K. Tsujino, M. Matsumura, Helical nanoholes bored in silicon by wet chemical etching using platinum nanoparticles as catalyst. *Electrochem Solid-State Lett.* 8 (2005) C193-C195.
17. C. Chiappini, X. Liu, J.R. Fakhoury, M. Ferrari, Biodegradable porous silicon barcode nanowires with defined geometry. *Adv Funct Mater.* 20 (2010) 2231–2239.
18. T. Hadjersi, Oxidizing agent concentration effect on metal – assisted electroless etching mechanism in HF – oxidizing agent –H₂O solutions. *Applied Surface Science.* 253 (2007) 4156–4160.
19. K. Tsujino, M. Matsumura, Morphology of nanoholes formed in silicon by wet etching in solutions containing HF y H₂O₂ at different concentrations using silver nanoparticles as catalyst. *Electrochimica Acta.* 53 (2007) 28–34.
20. K. Tsujino, M. Matsumura, Boring Deep cylindrical nanoholes in silicon using silver nanoparticles as a catalyst. *Adv Matter.* 17 (2005) 8.
21. S. Cruz, A.H. Orville, J. Muller, Fabrication and optimization of porous silicon substrates for diffusion membrane applications. *Journal of The Electrochemical Society.* 152 (6) (2005) C418-C424.

22. N. Geyer, N. Wollschläger, B. Fuhrmann, A. Tonkikh, A. Berger, P. Werner, M. Jungmann, R. Krause-Rehberg, Influence of the doping level on the porosity of silicon nanowires prepared by metal assisted chemical etching. *Nanotechnology*. 26 (24) (2015).
23. M.L. Zhang, K.Q. Peng, X. Fan, J.S. Jie, R. Q. Zhang, S. T. Lee, N.B. Wong, Preparation of Large-Area Uniform Silicon Nanowires Arrays through Metal-Assisted Chemical Etching. *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 4444-4450.
24. A.I. Hochbaum, D. Gargas, Y.J. Hwang, P. Yang, Single crystalline mesoporous silicon nanowires. *Nano Letters*. 9(10) (2009) 3550-3554.
25. F. Toor, J. B. Miller, L. M. Davidson, L. Nichols, W. Duan, M. P. Jura, J. Yim, J. Forziati, M.R. Black, Nanostructured silicon via metal assisted catalyzed etch (MACE): chemistry fundamentals and pattern engineering. *Nanotechnology*. 27 (2016) 12pp.
26. K. Jungkil, H. Hee, K.H. Young, C. Suk-Ho, K. Jae-Cheon, L. Woo, Au/Ag bilayered metal mesh as a Si etching catalyst for controlled fabrication of Si nanowires. *ACS Nano*. 5(4) (2011) 3222-3229.
27. H. Zhipeng, S. Tomohiro, S. Stephan, Z. Zhang, N. Geyer, G. Ulrich, Oxidation rate effect on the direction of metal-assisted chemical and electrochemical etching of silicon. *J. Phys. Chem.* 114(24) (2010) 10683-10690.
28. C. Chia-Yun, W. Chi-Sheng, C. Chia- Jen, Y. Ta-Jen, Morphological control of single-crystalline silicon nanowire arrays near room temperature. *Advance Materials*. 20 (2008) 3811-3815.
29. W. Shao- Long, Z. Ting, Z. Rui-ting, C. Gua-an, Facile morphological control of single crystalline silicon nanowires. *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 9792-9799.

30. V.A. Sivakov et al. Realization of vertical and zigzag single crystalline silicon nanowire architectures. *J. Phys.Chem.* 114(9) (2010) 3798-3803.
31. X. G. Zhang, *Electrochemistry of Silicon and its Oxide.* , Kluwer Academic/Plenum Publisher , New York 2001 .
32. C. Huihui et al. Lightly doped single crystalline porous Si nanowires with improved optical and electrical properties. *J. Mater. Chem.* 21 (2010) 801-805.
33. F. Bai et al. One-step synthesis of lightly doped porous silicon nanowires in HF/AgNO₃/ H₂O₂ solution at room temperature. *J Solid State Chem.* 196 (2012) 596–600.
34. A. Loni et al. Extremely high surface area metallurgical-grade porous silicon powder prepared by metal-assisted etching. *Electrochem Solid-State Lett* 14(5) (2011) K25-K27.
35. Zhan et al. Morphologies of porous silicon etched by the electrochemical etching method with alcohols additives. *Optik* 127 (2016) 3009-3012.
36. S. Chattopadhyay, X. Li, P.W.Bohn, In-plane control of morphology and tunable photoluminescence in porous silicon produced by metal-assisted electroless chemical etching. *J. Appl. Phys.* 91 (9) (2002) 6134-6140.
37. K. Peng et al. Metal-particle-induced, highly localized site-specific etching of Si and formation of single-crystalline Si nanowires in aqueous fluoride solution. *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 7942 – 7947.
38. C-Y. Chen, C-S. Wu, C-J. Chou, T-J. Yen, Morphological control of single-crystalline silicon nanowire arrays near room temperature. *Adv. Mater.* 20 (2008) 3811–3815.
39. K. Peng, A. Lu, R. Zhang, S-T. Lee, Motility of metal nanoparticles in silicon and induced anisotropic silicon etching. *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 3026- 3035.

40. Y. Harade, X. Li, P.W. Bohn and R. G. Nuzzo, Catalytic amplification of the soft lithographic patterning of Si. Nonelectrochemical orthogonal fabrication of photoluminescent porous Si pixel arrays. *Journal of the American Chemical Society*, 123(36), (2001) 8709-8717.
41. S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro and H. Matsuda, Formation of porous silicon by metal particle enhanced chemical etching in HF solution and its application for efficient solar cells. *Electrochemistry Communications*, 5(8) (2003) 632-636.
42. L.N. Acquaroli, Propiedades ópticas de silicio poroso nanoestructurado [Tesis doctoral]. Universidad Nacional del Litoral, Argentina. 2011.
43. V. Kochergin and H. Föll. Porous semiconductors - Optical properties and applications. Springer-Verlag, London, 2009.
44. K. Seo et al. Multicolored vertical silicon nanowires. *Nano Letters*. 11 (2011) 1851- 1856.
45. L.A. Osminkina et al. Optical properties of silicon nanowire arrays formed by metal-assisted chemical etching: evidences for light localization effect. *Nanoscale Research Letters*. 7(524) (2012).
46. S.K. Srivastava et al. Excellent antireflection properties of vertical silicon nanowire arrays. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 94 (2010) 1506–1511.
47. J.Joo, J.F.Cruz, S. Vijayakumar, J. Grondek, M.J. Sailor, Photoluminescent porous Si/SiO₂ core/shell nanoparticles prepared by borate oxidation. *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 5688–5694.
48. A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, The structural and luminescence properties of porous silicon. *J. Appl. Phys.* 82 (3) (1997) 909-965.
49. E. Rosencher, B.Vinter, *Optoelectronics*, first ed., Cambridge, 2002.

50. T. Takagahara, K. Takeda, Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials. *The American Physical Society*. 46 (23) (1992).
51. H. Han, Z. Huang, W. Lee, Metal assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications. *Nano Today* 9 (2014) 271—304.
52. N. Bachtouli, S. Aouida, B. Bessais, Formation mechanism of porous silicon nanowires in HF/AgNO₃ solution. *Microporous and Mesoporous Materials*. 187 (2014) 82–85.
53. J. Zhu, Y. Cui, More solar cells for less. *Nature Materials* 9 (2010) 183-184.
54. M. Shao, D.D.D. Ma, S.T. Lee, Silicon nanowires- synthesis, properties and applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 4264–4278.
55. J. S. Wilson, *Sensor Technology Handbook*, Oxford: Elsevier, 2005.
56. V. G. Bochenkov, Sensitivity, selectivity and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures. *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*. 3 (2010) 31-52.
57. N. Yamazoe, G. Sakai, y K. Shimano, Oxide semiconductor gas sensors, *Catalysis Surveys from Asia*. 7 (1) (2003) 63-75.
58. P. Shankar y J. B. B. Rayappan, Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases-A review. *Sci. Lett. J.* 4 (1) (2015) 126.
59. M. E. Franke, T. J. Koplín, y U. Simon, Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: does the nanoscale matter. *Small*. 2 (1) (2016) 36-50.
60. M.C.Horrillo, "Estudio y realizacion de sensores para co basados en la modulacion de la conductividad electrica del semiconductor sNo₂" (Tesis Doctoral). Universidad Complutense de Madrid, Madrid, (2002).

61. C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, y R. Gao, Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *Sensors*. 10(3) (2010) 2088–2106.
62. G. Fine, L.M. Cavanagh, A. Afonja y R. Binions, Metal oxide semiconductor gas sensors in environmental monitoring. *Sensors*. 10 (6) (2010) 5469-5502.
63. M. Chacón, I. Abrego, A. Watson y E. Ching, Preparación de películas de óxidos de estaño como sensores de gases. *Revista CIATEC – UPF*. 1 (1) (2009) 59-65.
64. H. Miranda, A. Watson, I. Abrego, E. Ching-Prado, Preparación y caracterización de películas delgadas de SnO₂: F depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico y sus aplicaciones como TCO's. *Revistas Académicas UTP*. 12 (1) (2016).
65. P. J. Weisz, *Chemical* vol. 21, pp. 1531, 1953.
66. , A. Fort, S. Rocchi, M. B. Serrano-Santos, R. Spinicci, y, V. Vignoli. Surface state model for conductance response during thermal modulation of SnO₂ based thick films sensors part I model derivation, *TRANSACTIONS ON INSTRUMENTATION AND MEASUREMENT*. 55 (2006) 2102-2106.
67. Fort, A., Mugnaini, M., Rocchi, S., Serrano-Santos, M. B., Spinicci, R., & Vignoli, V, Surface state model for conductance responses during thermal-modulation of SnO₂- based thick film sensors: Part II—experimental verification. *TRANSACTIONS ON INSTRUMENTATION AND MEASUREMENT*. 55 (2006) 2101-2117.
68. M. Batzill, y U. Diebold. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 79 (2005) 47–154.
69. Y. Sun, S. Liu, F. Meng, J. Liu, Z. Jin, L. Kong y J. Liu, Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review. *Sensors*, 12 (3) (2012) 2610-2631.

70.L. Martínez, J. T. Holguín-Momaca, T. V. K. Karthik, , S. F. Olive-Méndez, J. Campos-Alvarez, y V. Agarwal, Sputtering temperature dependent growth kinetics and CO₂ sensing properties of ZnO deposited over porous silicon. *Superlattices and Microstructures*. 98 (2016) 8-17.

Capítulo III

Metodología experimental

En el presente capítulo se describe la metodología experimental utilizada en este proyecto.

En la sección 3.1 se detalla el proceso de obtención de las nanopartículas de oro mediante el método de Turkevich, la cuales funcionan como catalizadores para la fabricación de los nanoalambres de silicio.

En la sección 3.2 se resume el proceso utilizado para la síntesis de los nanoalambres de silicio mediante MACE utilizando las nanopartículas de oro como catalizadores.

En la sección 3.3 se centra en el proceso de deposición del óxido de estaño como película sensible sobre los nanoalambres de silicio. La síntesis de SnO_2 se llevó a cabo mediante precipitación homogénea.

En la sección 3.4 se describen las técnicas de caracterización empleadas: Microscopia Electrónica de Barrido y fotoluminiscencia.

En la sección 3.5 se expone la caracterización eléctrica del sensado de CO_2 .

3.1. Síntesis de nanopartículas de oro fabricadas por el método de Turkevich

Las nanopartículas de oro fueron fabricadas por el método de Turkevich *et al.* (2006). El cual consiste en la reducción de una sal de oro por citrato de sodio en solución acuosa, donde el citrato actúa como agente reductor y estabilizante de la nanopartícula. Los tamaños de partículas que se obtienen con este método de fabricación están en un rango de 10 – 100 nm [1].

1. Se disolvieron 78.9 mg de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Sigma Aldrich® en 200 ml de agua desionizada en un matraz de fondo plano. La solución de oro se llevó a ebullición a 90°C en agitación vigorosa (nivel 6 de agitación en la parrilla).
2. La temperatura se mantuvo constante en 90°C al alcanzar esta temperatura, se añadió rápidamente con una jeringa una solución compuesta de 228.2 mg de $\text{NaCit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Sigma Aldrich® disueltos en 20 ml de agua desionizada, al cabo de unos minutos se observó una coloración rojo rubí indicativo de nanopartículas de oro.
3. La solución con nanopartículas de oro se mantuvo en calentamiento y agitación por otros 30 min. Posteriormente se retiró la solución de la placa de calentamiento y se dejó enfriar a temperatura ambiente y en agitación para su posterior almacenamiento.
4. Las nanopartículas de oro se concentraron mediante centrifugación.. Se llenaron 12 microtubos eppendorf con 1000 μl de solución en cada microtubo y se centrifugaron a 13000 rpm durante 15 min.
5. Con una micropipeta se removieron 800 μl del sobrenadante y se juntó y almaceno el pellet en un frasco ámbar para protegerlas de la luz. Se mantuvieron refrigeradas para su futuro uso.

3.2. Síntesis de nanoalambres de silicio mediante MACE con nanopartículas de oro como catalizador

Se utilizaron obleas de silicio tipo p y n con orientación cristalográfica (100) y diferentes resistividades; p-Si 0.001-0.005 Ω .cm, p-Si 0.01-0.03 Ω .cm, p-Si 0.2-0.4 Ω .cm, p-Si 10-20 Ω .cm, n-Si 0.001-0.005 Ω .cm, n-Si 0.008-0.02 Ω .cm, n-Si 0.02-0.05 Ω .cm, n-Si 6-10 Ω .cm. A continuación, se describe la metodología para la fabricación de nanoalambres.

1. Las obleas se cortaron en sustratos cuadrados y se limpiaron con etanol en condiciones de ultrasonificación durante 10 min.
2. Tratamiento en solución Caro. Se acomodaron los sustratos dentro de una probeta con la superficie del silicio expuesta a la solución. Se vertió en la probeta H_2SO_4 y H_2O_2 en las proporciones 3:1 respectivamente (para hacer hidrofílica la superficie del sustrato).
3. Los sustratos de silicio fueron retirados del caro, se enjuagaron con abundante agua desionizada y se secaron con un flujo suave de N_2 . Posteriormente la solución caro se neutralizó diluyéndola en suficiente agua con bicarbonato de sodio. La neutralización fue verificada utilizando un papel indicador de pH para poder desechar los residuos.
4. Deposición de APTES (3-aminopropil-trietoxisilano). Los sustratos se acomodaron dentro de un desecador y se conectó la tapa del desecador a una bomba de vacío con una manguera fijada y sellada con una abrazadera de metal y teflón. 40 μ l de APTES fueron añadidos en una tapa eppendorf y fue puesta dentro del desecador. Se provocó vacío y se dejaron reposar los sustratos durante 30 min dentro del desecador. Finalmente se sometieron los sustratos a calentamiento de 110°C durante una hora en la mufla.
5. Deposición de nanopartículas de oro. Las nanopartículas de oro se calentaron (200 μ l por sustrato) junto con los sustratos con APTES en la mufla durante 10 min a 40°C. Al término de los 10 min se depositaron

los 200 µl de la solución de AuNps en la superficie de cada sustrato. Los sustratos con AuNps se sometieron nuevamente a calentamiento durante 30 min a 40°C. Al terminar los 30 min se lavaron con agua desionizada y se secaron con N₂.

6. Ataque químico. El ataque químico se realizó con una solución Etanol/HF/H₂O₂ en proporción 1:1:1 en una caja petri con diferentes tiempos de ataque. Después del ataque químico las muestras se lavaron con etanol al 99% y fueron secadas con N₂.
7. Remoción de nanopartículas de oro. Las nanopartículas de oro fueron removidas sumergiendo el sustrato en agua regia HCL/ HNO₃ en proporción 3:1 respectivamente, durante 2 min.

Tabla 3.1 Parámetros utilizados en la fabricación de nanoalambres por el método MACE.					
Depósito de AuNps	Muestra	Tipo de oblea	Resistividad (Ωcm)	Etanol/HF/H ₂ O ₂ 99%/48%/30%	Tiempo de ataque (min)
Sin concentrar	1	p	0.001-0.005	1:1:1	7
concentradas	2		0.01-0.03		7
	3		0.2-0.4		5
	4		10-20		3
	5	n	0.001-0.005		2
	6		0.008-0.02		7
	7		0.02-0.05		7
	8		6-10		3

La tabla 3.1 muestra los parámetros utilizados en la síntesis de los nanoalambres obtenidos en función del tipo de dopaje, resistividad y tiempo de reacción. Para mantener un control de la síntesis, la solución electrolítica

o solución de ataque se mantuvo en las mismas proporciones volumétricas 1:1:1 de etanol (99%), HF (48%) y H₂O₂ (30%). Este parámetro es muy importante debido a que la concentración del HF y H₂O₂ juega un papel fundamental en la morfología de las estructuras de silicio, como lo describieron Chartier *et al.* en un estudio realizado donde definieron el parámetro ρ . Dicho parámetro correlaciona las proporciones de HF Y H₂O₂ en la solución electrolítica con la morfología de las estructuras obtenidas, en resumen si se tiene una alta proporción de H₂O₂ en comparación con la de HF, la probabilidad de que haya huecos sin consumir aumenta, por lo que se genera una difusión de huecos hacia las afueras de la interface Si/metal obteniéndose estructuras de silicio con alta porosidad tanto dentro de la misma estructura como en los alrededores de la misma. Por este motivo las proporciones volumétricas de la solución electrolítica se mantuvieron iguales para todos los sustratos.

El tiempo de ataque fue definido de manera empírica durante el proceso experimental dependiendo la agresividad de la reacción (burbujeo debido a la liberación de H₂).

Cabe señalar que la muestra 1 se depositaron AuNps sin concentrar. Esta muestra se sumergió en 3 ml de la solución de AuNps sin concentrar durante 2 horas para obtener un sustrato completamente cubierto con AuNps y por lo tanto tener una matriz de nanoalambres en una mayor área.

3.3. Depósito de SnO₂ sobre los nanoalambres de silicio

La síntesis de SnO₂ se realizó mediante el método de precipitación homogénea [3]. La característica esencial de este método es que la precipitación se produce por un aumento uniforme en el pH de la solución, esta uniformidad se consigue por descomposición térmica de la urea. Cuando una solución acida de una sal metálica en la que se ha disuelto urea, se calienta gradualmente hasta aproximadamente 85-90°C, la urea se descompone lentamente liberando iones de amoníaco y carbonato en la solución. El

aumento gradual y uniforme del pH da como resultado la nucleación y crecimiento de partículas uniformemente dimensionadas del metal oxo-carbonato [4].

Se utilizaron los siguientes reactivos: cloruro de estaño di hidratado ($\text{SnO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como precursor y urea (NH_2CONH_2) como agente precipitante ambos reactivos de la marca Sigma Aldrich®. A continuación, se describe los pasos en la síntesis de películas de SnO_2 .

1. Para fabricar las películas de SnO_2 , se prepararon soluciones acuosas al 0.1 M de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y NH_2CONH_2 .
2. Las dos soluciones ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y NH_2CONH_2) se mezclaron en proporción 1:2. La solución se agita vigorosamente a una temperatura de 90°C .
3. Una vez alcanzada la temperatura a 90°C , se procede a hacer el depósito sumergiendo los sustratos con nanoalambres en la solución durante 1 min. Posteriormente se enjuagan con agua desionizada para retirar el excedente y se secan en flujo de N_2 .
4. Los sustratos se calcinan a una temperatura de 800°C en una mufla durante 2 horas.

Las reacciones químicas que ocurren en la síntesis de SnO_2 se resumen en la figura 3.1. Cuando la temperatura en la solución alcanza los 80°C , la urea reacciona con el agua y se descompone en amoníaco y dióxido de carbono (Ec.1). Posteriormente cuando la temperatura de la solución llega a los 90°C el cloruro de estaño reacciona con los iones hidroxilos resultantes de la descomposición de la urea y forma hidróxido de estaño (Ec.2) que en consecuencia forma nanopartículas de SnO_2 durante el tratamiento térmico (Ec.3).

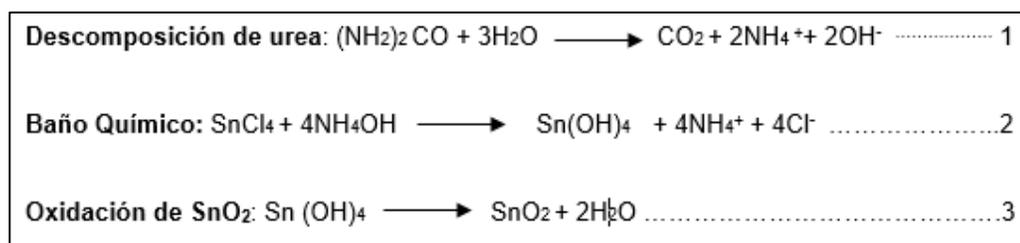


Figura 3.1 Reacciones de las síntesis de SnO_2 .

3.4. Técnicas de caracterización

3.4.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Louis de Broglie en 1924, basándose en la extraña dualidad de la luz de comportarse como onda o partícula, propuso que la materia también debería poseer propiedades tanto ondulatorias como corpusculares. El descubrimiento de la naturaleza ondulatoria de los electrones derivó en muchas aplicaciones vitales como el microscopio electrónico. El principio físico de la microscopia electrónica se basa en el aprovechamiento de esta propiedad de los electrones de comportarse como una onda electromagnética para utilizarlos como fuente de luz [5].

La resolución de un microscopio óptico, por ejemplo, está limitada por la longitud de onda de la luz con la que se ilumina el objeto (generalmente luz visible) pero puede mejorarse si se emplea una radiación con una menor longitud de onda. La longitud de onda efectiva de un haz de electrones fuertemente acelerados es muchos órdenes de magnitud menor que la de la luz visible e incluso que la de la luz ultravioleta, por lo cual puede producir imágenes con una máxima resolución del tamaño de la longitud de onda del electrón. La ventaja que tienen los electrones sobre otras partículas de pequeña longitud de onda es que los electrones son fácilmente acelerados mediante una diferencia de potencial y además es posible, al estar cargados, modificar su trayectoria en presencia de campos eléctricos o magnéticos. En microscopía electrónica se trabaja siempre en el vacío, esto se debe a que

como se opera con electrones que viajan con una trayectoria prefijada desde la fuente hasta su destino es imprescindible que esta trayectoria no sea desviada por la presencia de átomos o moléculas que no sean las de la muestra a analizar. Por ello la columna debe estar lo más libre posible de moléculas de gas, esto se consigue con potentes bombas de vacío [6].

La caracterización morfológica de los nanoalambres de silicio fabricados se llevó a cabo mediante microscopia electrónica de barrido. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM; Scanning Electron Microscope) HITACHI SU5000 (figura 3.2).

Un Microscopio Electrónico de Barrido está constituido principalmente por un emisor de electrones, una columna y diferentes lentes electromagnéticas. Básicamente la función del emisor es generar un haz de electrones (electrones incidentes) con una aceleración entre 200 V y 30 keV. El haz viaja por la columna con un vacío de 10^{-4} Pa. En la columna el haz de electrones pasa a través diferentes lentes que en realidad son campos magnéticos que ejercen fuerzas sobre los electrones para llevarlos a un foco. Los campos se producen mediante bobinas de alambre portadoras de corriente cuidadosamente diseñadas [5]. Un sistema de deflexión permite manipular el haz de electrones para poder llevar a cabo un barrido superficial de la muestra. Una vez que los electrones incidentes interactúan con la superficie de la muestra se generan diferentes señales: electrones secundarios (SE): proporcionan información sobre la morfología superficial de la muestra, electrones retro-dispersados (BSE): generan imágenes con diferente brillantes en función de la composición química superficial, espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS): detecta cualitativamente los rayos X característicos de los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra. Estas señales son capturadas por distintos tipos de detectores, ayudando a obtener información morfológica y de composición química superficial de la muestra [7].

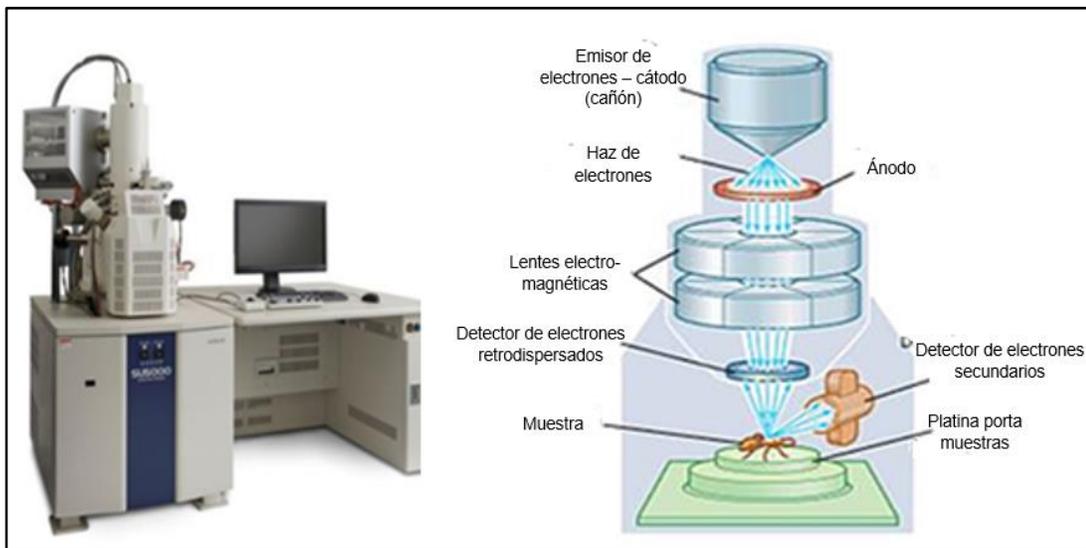


Figura 3.2 Componentes principales de SEM [7].

3.4.2 Espectroscopia de fotoluminiscencia

La espectroscopia de fotoluminiscencia es un método óptico que permite estudiar la estructura electrónica de los materiales. En esencia, la luz se dirige sobre una muestra, donde se absorbe y ocurre un proceso de foto-excitación (excitación a través de la absorción de fotones). La foto-excitación provoca transiciones electrónicas en los átomos del material, es decir; los electrones pasan a un nivel de energía superior, al relajarse y volver a un nivel de energía más bajo, liberan energía en forma de fotón [8]. La fluorescencia y la fosforescencia son dos fenómenos ópticos que se originan por la absorción de fotones, a menudo a estos dos fenómenos se les conoce con el término más general de fotoluminiscencia. Las transiciones electrónicas que causan la fluorescencia no cambian el espín del electrón. Por esta razón, los estados excitados en donde hay fluorescencia presentan vida corta ($<10^{-5}$ s). En cambio, las emisiones de fosforescencia están acompañadas por un cambio en el espín del electrón, y los tiempos de vida de los estados excitados son mucho más largos, con frecuencia del orden de segundos o hasta de minutos. En la mayoría de los casos la fotoluminiscencia, tanto si es de fluorescencia

como de fosforescencia, se presenta a longitudes de onda más largas que las de la radiación que se utiliza para la excitación [9].

La caracterización óptica de fotoluminiscencia se llevó a cabo con un espectrofluorímetro de la marca Varian modelo Cary Eclipse y se empleó un software con el mismo nombre (Cary Eclipse).

Los instrumentos para medir fotoluminiscencia por lo general utilizan equipo óptico de doble haz, para compensar las fluctuaciones en la potencia radiante, en la figura 3.3 se muestra una configuración característica de un espectrofluorímetro. Un instrumento de fotoluminiscencia se compone principalmente de una fuente de luz, un filtro primario o monocromador que selecciona la longitud de onda de radiación específica proveniente de la fuente de luz, que va a incidir sobre la muestra. La fotoluminiscencia se propaga desde la muestra en todas las direcciones, pero lo más conveniente es observar la que forma un ángulo recto con el haz de excitación. La geometría de ángulo recto reduce al mínimo las contribuciones de la dispersión y de la radiación intensa de la fuente. La radiación emitida atraviesa un segundo filtro o monocromador que aísla la emisión de fotoluminiscencia. La radiación aislada choca entonces contra un fototransductor, en donde es transformada en una señal eléctrica medible. El haz de referencia más bajo pasa a través de un atenuador que reduce su potencia a aproximadamente la de la radiación fotoluminiscente. El haz de referencia atenuado choca contra un segundo transductor y es transformado en una señal eléctrica. El equipo electrónico y un sistema de datos computarizado procesan entonces la señal para determinar la relación entre la intensidad de la emisión fotoluminiscente y la intensidad de la fuente de excitación, y producen el espectro resultante o los datos de longitud de onda [9].

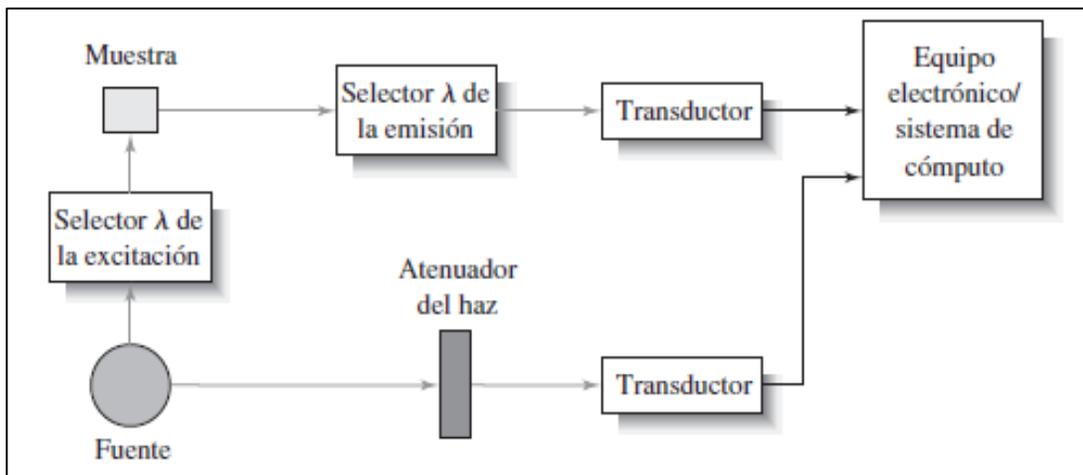


Figura 3.3 Partes de un espectrofluorímetro. La fuente de radiación se divide en dos haces. El haz de la muestra pasa por el selector de longitud de onda de excitación y llega a la muestra. El selector de la longitud de onda de la emisión aísla la fotoluminiscencia emitida antes de chocar con el transductor. El haz de referencia es atenuado antes de chocar contra el transductor. El equipo electrónico y el sistema de cómputo calculan la relación entre la intensidad de la fotoluminiscencia y la intensidad del haz de referencia, lo cual anula el efecto de las fluctuaciones de la intensidad de la fuente [9].

3.5. Caracterización eléctrica

Las mediciones de CO_2 , se llevaron a cabo utilizando un equipo experimental como se muestra en la figura 3, 4 que está constituido por una placa de calentamiento de cerámica acoplada a una termocupla para monitorear la temperatura. La muestra se pone sobre la placa y se colocan dos filamentos de cobre con los cuales se realiza la medición de la resistencia de los sustratos con las películas de SnO_2 . El sistema se cierra con una cámara de vidrio, se utiliza un potenciómetro para regular el voltaje que pasa a través del elemento resistivo para el proceso del calentamiento.

El suministro de CO_2 al interior de la cámara se controla a través de un regulador de presión de gas.

Lo datos en la medición de resistencia eléctrica se obtuvieron con el software KickStart y se utilizó un multímetro Keithley 2400.

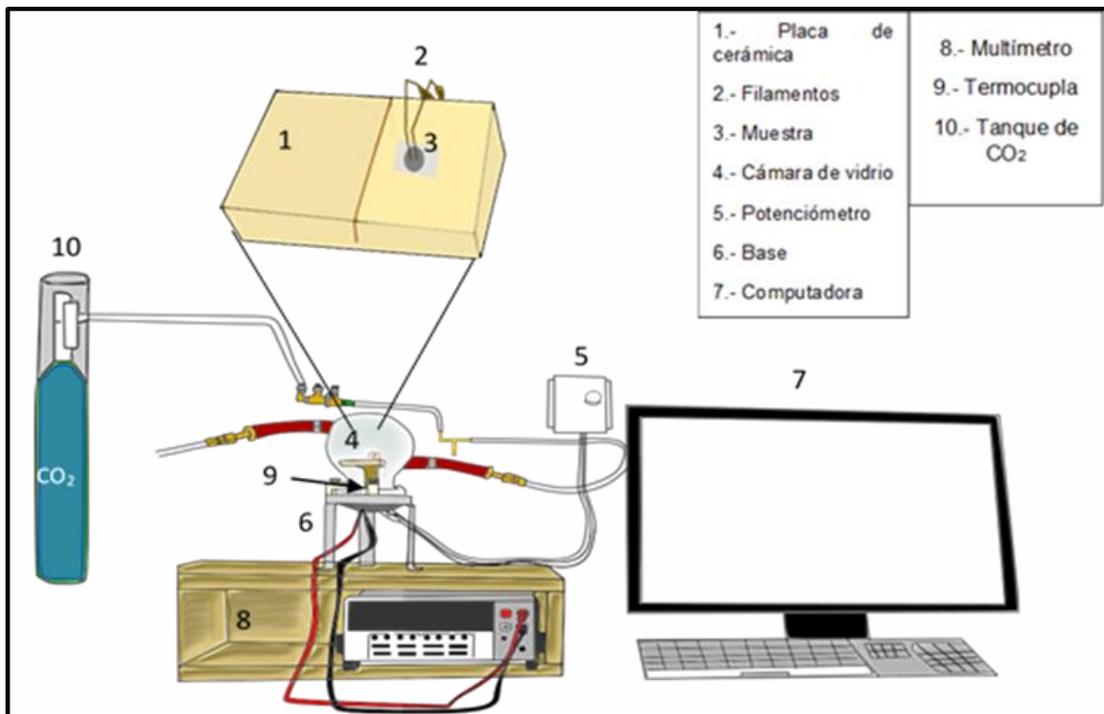


Figura 3.4 Esquema del equipo de sensado [10]

Referencias

1. J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. *J PhysChem*, 110 (2006). 15700-15707.
2. M. Weiler, S.B. Quint, S. Klenk, C. Pacholski. Bottom-up fabrication of nanohole arrays loaded with gold nanoparticles: extraordinary plasmonic sensors. *Chem Commun*, 50 (2014) 15419.
3. T. V. K. Karthik , A. Maldonado, M. D. L. Olvera, Synthesis of tin oxide powders by homogeneous precipitation. Structural and morphological characterization, In *Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE)* (2012). 1-7.
4. K.C. Song, Y. Kan, Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method. *Materials Letters*. 42 (2000) 283–289.

5. D.C. Giancoli, Física para Ciencias e Ingeniería con física moderna, cuarta edición, Pearson Educación, México, 2009.
6. Universidad Nacional de Educación a Distancia, Microscopia Electrónica, [En línea]. Disponible: https://www2.uned.es/cristamine/mineral/metodos/micr_electr.htm [Ultimo acceso: 28 de octubre de 2019].
7. IPICYT, Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), [En línea]. Disponible: http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Barrido.html [Ultimo acceso: 28 de octubre de 2019].
8. S&S Ingeniería, Espectroscopia de fotoluminiscencia, [En línea]. Disponible: <http://sysingenieria.co/index-9.html> [ultimo acceso: 29 de octubre de 2019].
9. D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Principio de análisis instrumental, sexta edición, Cengage Learning, México, 2007.
10. D. Ramos, Sensibilidad mejorada para CO₂ a partir de óxido de estaño modificado con Pt/Pd en silicio poroso [Tesis de maestría]. Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México. 2019.

Capítulo IV

Resultados y discusión

En el presente capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos de este proyecto. En la sección 4.1 se muestran las características morfológicas analizadas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y la propiedad óptica de los nanoalambres mediante su estudio de fotoluminiscencia.

En la sección 4.2 se muestra mediante SEM los resultados del depósito de SnO₂ sobre uno de los sustratos con nanoalambres, así como el análisis EDX.

En la sección 4.3 y 4.4 se analiza la respuesta del sensor fabricado con nanoalambres de silicio y SnO₂

4.1. Caracterización morfológica y óptica de los nanoalambres

La morfología de los nanoalambres fue caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido tanto de la sección transversal como la superficial de las muestras. Además, los nanoalambres obtenidos mediante MACE presentan paredes porosas que les confiere la propiedad óptica de fotoluminiscencia [1,2], por lo que se realizó un análisis de fotoluminiscencia a cada muestra usando una longitud de onda de excitación de 260 nm. Las figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, muestran micrografías de SEM de los nanoalambres obtenidos a partir de sustratos tipo p.

En la figura 4.1 a, correspondiente a el sustrato de Si de resistividad 0.001-0.005 Ω cm, se observan nanoalambres alineados verticalmente con la superficie con una longitud de 9.3 μ m y un espesor aproximado de 50 nm. La figura 4.1 b, correspondiente a la micrografía superficial de la muestra permite observar cómo los nanoalambres se aglomeran en pequeños conjuntos sin un orden específico, comportamiento típico de estas estructuras [3]. En la figura 4.1 c se presenta una fotografía del sustrato después de MACE donde se observa a simple vista una superficie color amarilla. El gráfico de fotoluminiscencia en la figura 4.1 d indica que esta muestra emite con mayor intensidad a 610 nm cuando es excitada con radiación UV. Esta radiación puede ser vista a simple vista cuando la muestra se irradia con una lámpara comercial de UV, tal como se muestra en la figura 4.1 e, donde la muestra 1 exhibe un color naranja brillante típico de las estructuras luminiscentes de silicio nanoestructurado.

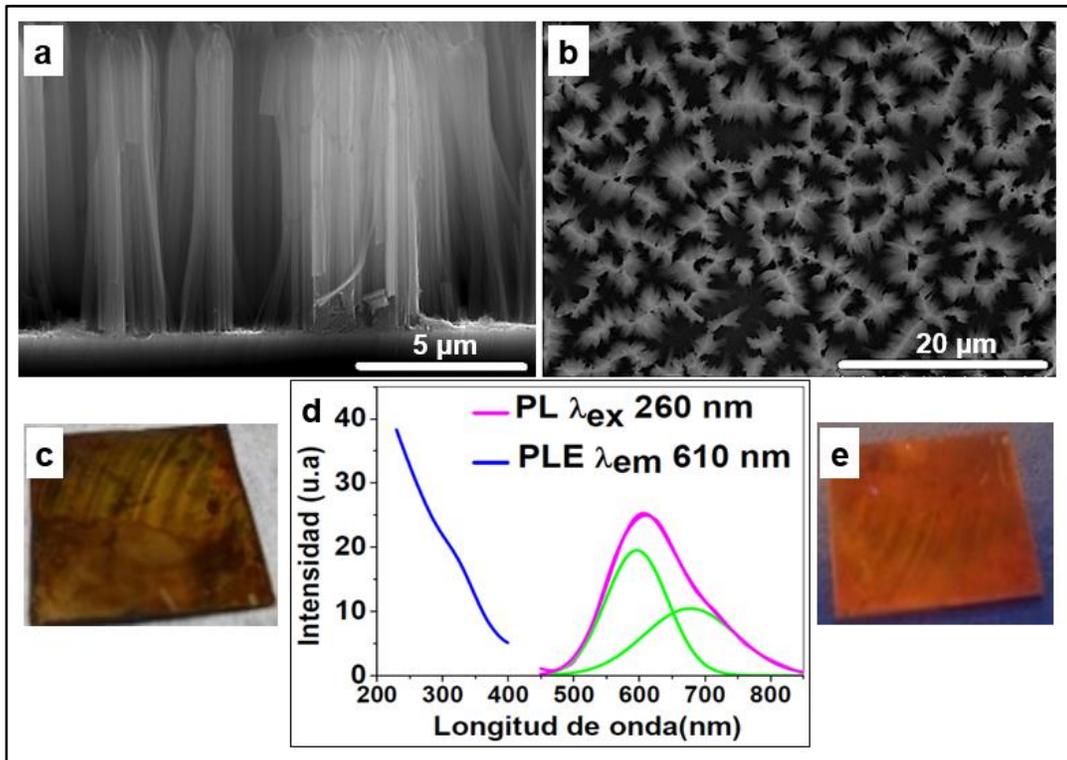


Figura 4.1. Micrografías de SEM de los nanoalambres fabricados de Si tipo p ($0.001-0.005 \Omega \text{ cm}$). **a)** Sección transversal, **b)** vista superficial, **c)** fotografía de la muestra 1 vista con luz visible **d)** gráfico de fotoluminiscencia $\lambda_{\text{max}} 610 \text{ nm}$ y **e)** fotografía de la muestra 1 al ser irradiada con luz UV.

La figura 4.2 muestra las características morfológicas y ópticas de la muestra 2, que corresponde a los nanoalambres de silicio obtenidos de un sustrato de resistividad $0.01-0.03 \Omega \text{ cm}$. La sección trasversal de la figura 4.2 a muestra nanoestructuras con longitud de $16.5 \mu\text{m}$ y espesor de 79 nm aproximadamente. Al igual que en el caso anterior los nanoalambres se aglomeran en pequeños conjuntos (figura 4.2 b). Después del tratamiento químico, la muestra 2 presenta un color oscuro en el centro, donde se depositaron las nanopartículas de oro, el depósito de las mismas no fue homogéneo por lo que en algunas zonas se pueden ver algunos aglomerados (figura 4.2 c). La fotoluminiscencia de esta muestra presenta su mayor intensidad a 557 nm (figura 4.2 d) y bajo luz UV su color en el centro de la muestra donde se obtuvieron los nanoalambres es café-anaranjado fuera de

esa región se observa una emisión de luz diferente (color amarillo brillante) que se atribuye a la formación de microporos, como se mencionó anteriormente el ataque puede ocurrir fuera del depósito del metal catalizador (ataque por manchado) dejando a su paso poros en el sustrato.

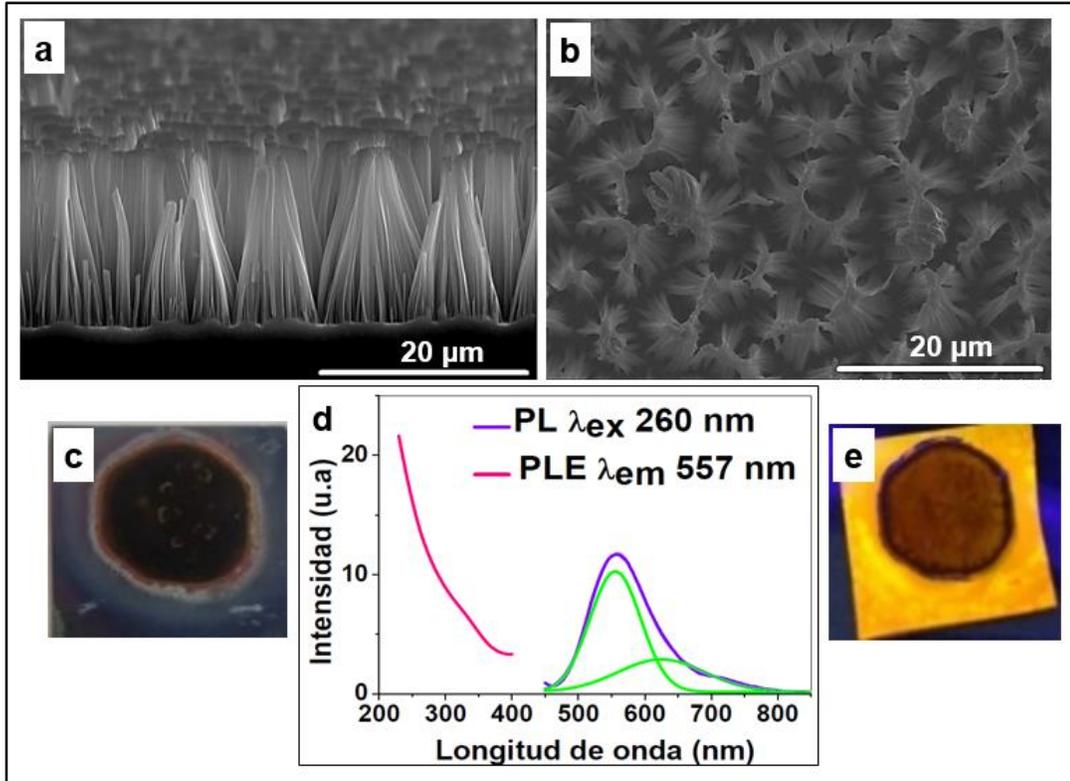


Figura 4.2. Micrografías de SEM de los nanoalambres fabricados de Si tipo p (0.01-0.03 Ω cm) **a)** sección transversal **b)** vista superficial **c)** imagen de la muestra después del ataque químico **d)** grafica de fotoluminiscencia con λ_{max} 557 nm **e)** imagen de la muestra con nanoalambres irradiada con luz UV.

Los nanoalambres resultantes de la muestra 3, de resistividad 0.2-0.4 Ω cm, presentan una longitud de 6.5 μ m y un espesor de 90 nm en promedio (figura 4.3 a). En la micrografía de vista superficial (figura 4.3 b) se observa menos agrupamiento en los nanoalambres en comparación a las anteriores muestras. En la figura 4.3 c se observa la imagen de la muestra posterior a MACE. La emisión de fotoluminiscencia se presenta a 570 nm como se observa en el gráfico de la figura 4.3 d, esta emisión de luz visible es observable en la figura

4.3 e, donde el sustrato de silicio con nanoalambres en el centro, presenta una coloración amarilla después de ser irradiado con luz UV.

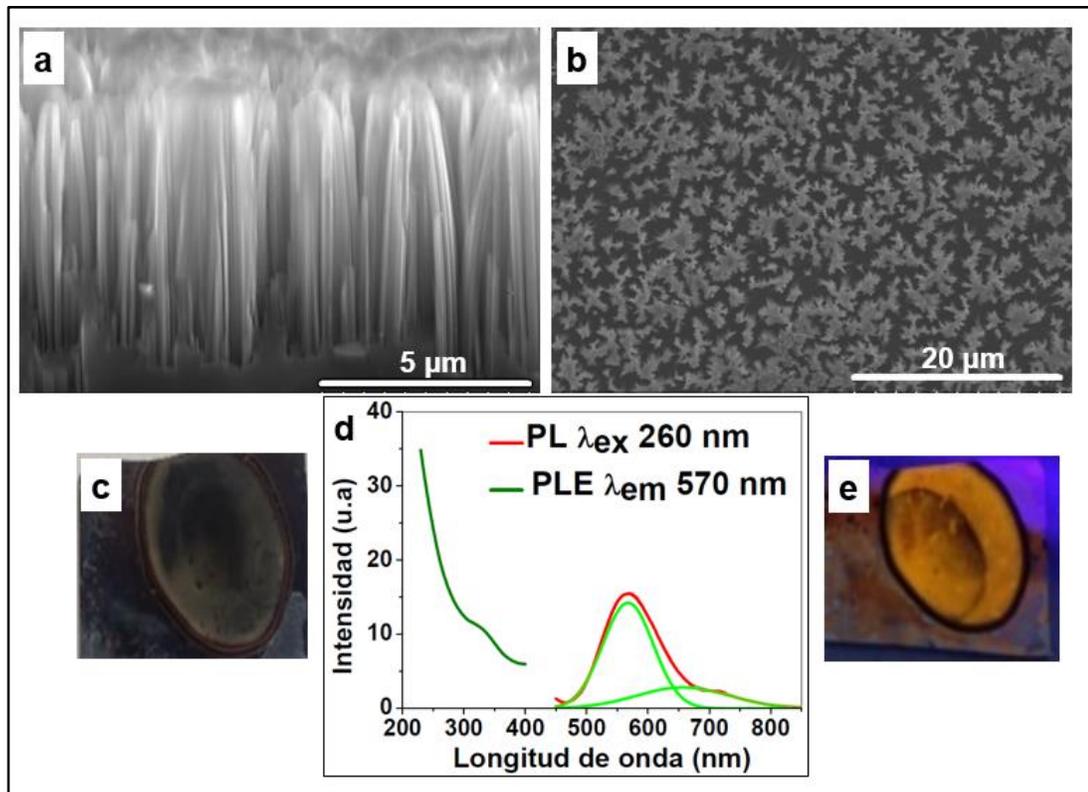


Figura 4.3 Micrografías de SEM de los nanoalambres fabricados tipo p ($0.2-0.4 \Omega \text{ cm}$) **a)** sección transversal **b)** vista superficial **c)** imagen de la muestra después del ataque químico **d)** grafica de fotoluminiscencia con λ_{max} 570 nm **e)** imagen de la muestra con nanoalambres irradiada con luz UV.

El sustrato de silicio de resistividad $10-20 \Omega \text{ cm}$, arrojo los nanoalambres mostrados en la figura 4.4. Las magnitudes de su longitud y espesor son $5.9 \mu\text{m}$ y 200 nm respectivamente (figura 4.4 a). En la figura 4.4 b se muestra una alta densidad de nanoalambres con menos alambres aglomerados en comparación con las muestras de baja resistividad. La fotografía de la muestra con nanoalambres presenta a simple vista un color oscuro después del proceso MACE (figura 4.4 c), posteriormente la muestra se sometió a radiación UV exhibiendo un color amarillo proveniente de los nanoalambres ubicados en el centro del sustrato como se observa en la figura 4.4 e, el grafico de

fotoluminiscencia obtenido señala que estos nanoalambres presentan su máxima emisión a 557 nm (figura 4.4 d)

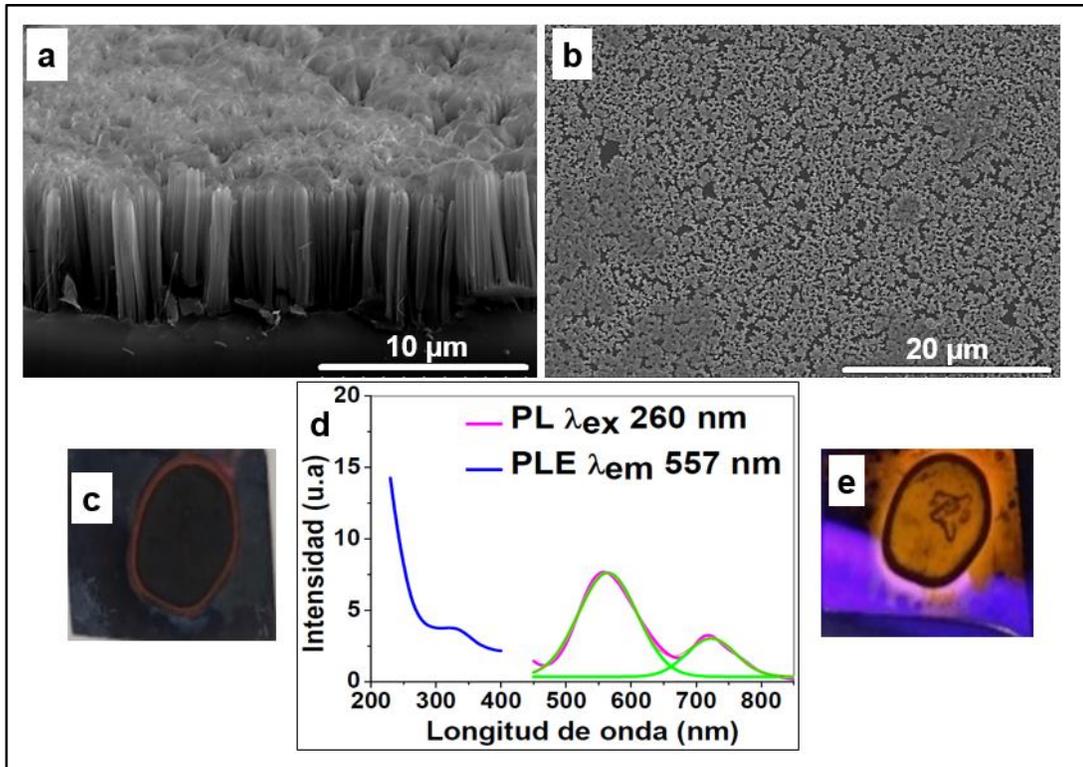


Figura 4.4. Micrografías de SEM de los nanoalambres fabricados tipo p (10-20 Ω cm) **a)** sección transversal **b)** vista superficial **c)** imagen de la muestra después de MACE **d)** grafica de fotoluminiscencia con λ_{\max} 557 nm **e)** imagen de la muestra con nanoalambres irradiada con luz UV.

Los nanoalambres obtenidos en los sustratos tipo p, presentaron claramente morfologías diferentes en cada muestra que puede atribuirse principalmente a la resistividad. Las muestras con nanoalambres fabricados en sustratos altamente dopados presentaron una matriz de alambres más aglomerada como se observa en las figuras 4.1 b y 4.2 b, que en aquellas muestras de bajo dopaje. En la micrografías de cada sustrato se observa que los nanolambres forman estructuras piramidales, esto es debido a que la longitud está íntimamente relacionada al tiempo de reacción el cual fue ajustado para cada muestra al observar en la practica un comportamiento más violento de

reacción, por lo cual el tiempo se redujo para algunos sustratos. Por otro lado, las gráficas de fotoluminiscencia de cada muestra brindan dos tipos de información, la excitación de fotoluminiscencia (PLE por sus siglas en inglés) que se observa del lado izquierdo en cada grafica el cual es un análogo de absorbancia del material [4] y señala que todas las muestras de nanoalambres obtenidos absorben en un rango de longitudes de onda desde 200 a 400 nm. En el caso de la emisión de fotoluminiscencia (PL por sus siglas en ingles) de los nanoalambres en cada uno de los sustratos se encuentra en un rango de 500 a 650 nm. Las curvas de emisión son anchas en todas las muestras por lo cual se hizo una deconvolucion donde se aprecia claramente la presencia de dos bandas de emisión, las cuales se atribuyen a que la emisión de PL de los nanoalambres proviene de dos tipos de nanocristales [5].

En las figuras 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8 se muestran los resultados morfológicos y ópticos de las muestras 5, 6, 7 y 8 respectivamente, que pertenecen al estudio realizado a la fabricación de nanoalambres sobre sustratos tipo n. El estudio de fotoluminiscencia se realizó utilizando una longitud de onda de excitación de 260 nm.

La figura 4.5 a se muestra la micrografía de SEM de sección transversal de los nanoalambres fabricados en un sustrato de Si de resistividad 0.001-0.005 Ω cm, la longitud aproximada de los nanoalambres es de 3.2 μ m y su espesor de 78 nm. En la imagen de vista superficial se presenta la típica tendencia de los nanoalambres de unirse en racimos, en esta muestra se observa un espaciamiento mayor entre cada grupo de nanoalambres que puede deberse a una distribución pobre de nanopartículas de oro sobre la superficie de silicio (figura 4.5 b). En las figuras 4.5 c y e, muestran las fotografías de los sustratos de silicio con nanoalambres posterior al tratamiento MACE y después de irradiar la muestra con luz UV respectivamente. Estos nanoalambres arrojan su emisión de fotoluminiscencia con mayor intensidad a 600 nm como lo indica la figura 4.5 d.

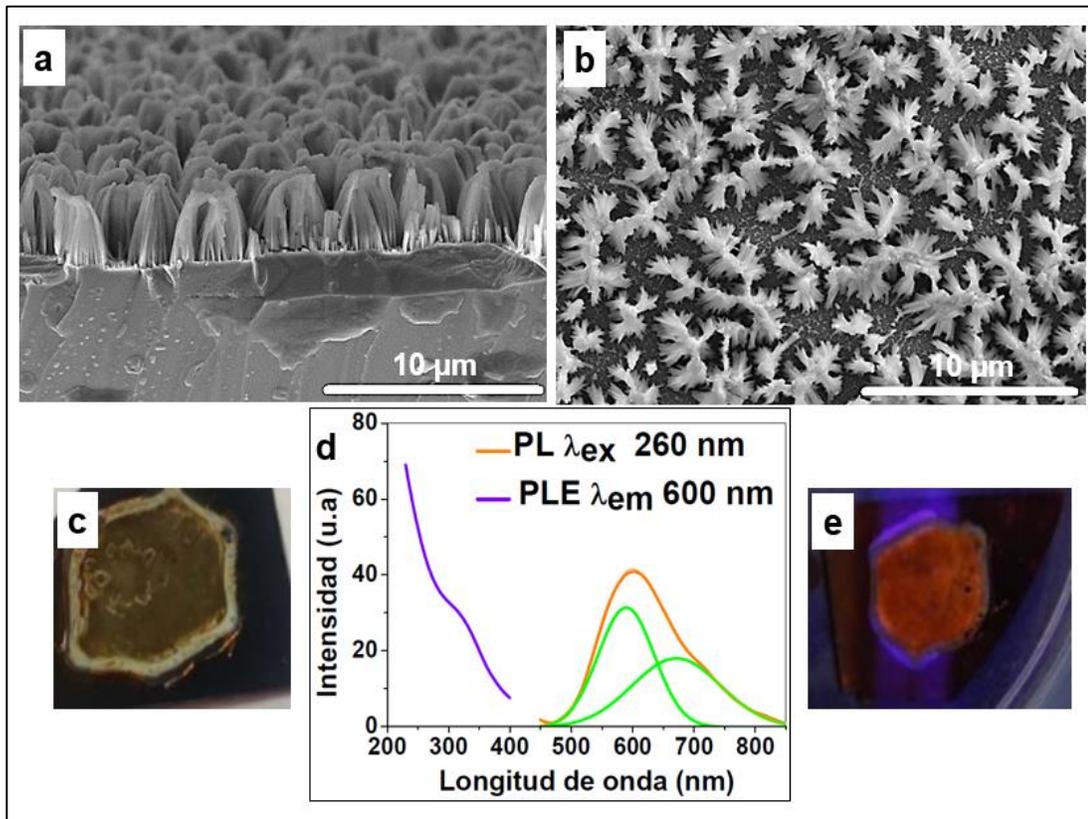


Figura 4.5. Micrografías de SEM de los nanoalambres fabricados tipo n ($0.001-0.005 \Omega \text{ cm}$) **a)** sección transversal **b)** vista superficial **c)** imagen de la muestra después de MACE **d)** grafica de fotoluminiscencia con λ_{max} 600 nm **e)** imagen de la muestra con nanoalambres irradiada con luz UV.

Imágenes de SEM de los nanoalambres sintetizados en un sustrato de resistividad $0.008-0.02$ se muestran en la figura 4.6. Las dimensiones aproximadas de estas estructuras son de $20 \mu\text{m}$ y 148 nm de longitud y espesor respectivamente, presentan una aglomeración entre ellos tipo piramidal (figura 4.6 a) y alto grado de porosidad como se observa en el recuadro insertado con gran aumento en la misma figura (algunas perturbaciones se observan en los nanoalambres provenientes del corte de la muestra). La micrografía de vista superficial muestra la matriz de alambres conglomerados en las puntas. La imagen del sustrato después de la síntesis es mostrada en la figura 4.6 c donde se observa un color café en el centro de la muestra en donde se fabricaron los nanoalambres. El grafico de

fotoluminiscencia indica una emisión de luz visible con máximo en intensidad a 590 nm (figura 4.6 d), la figura 4.6 presenta la fotografía de la muestra luminiscente al exponerla a luz UV la cual exhibe una coloración anaranjada.

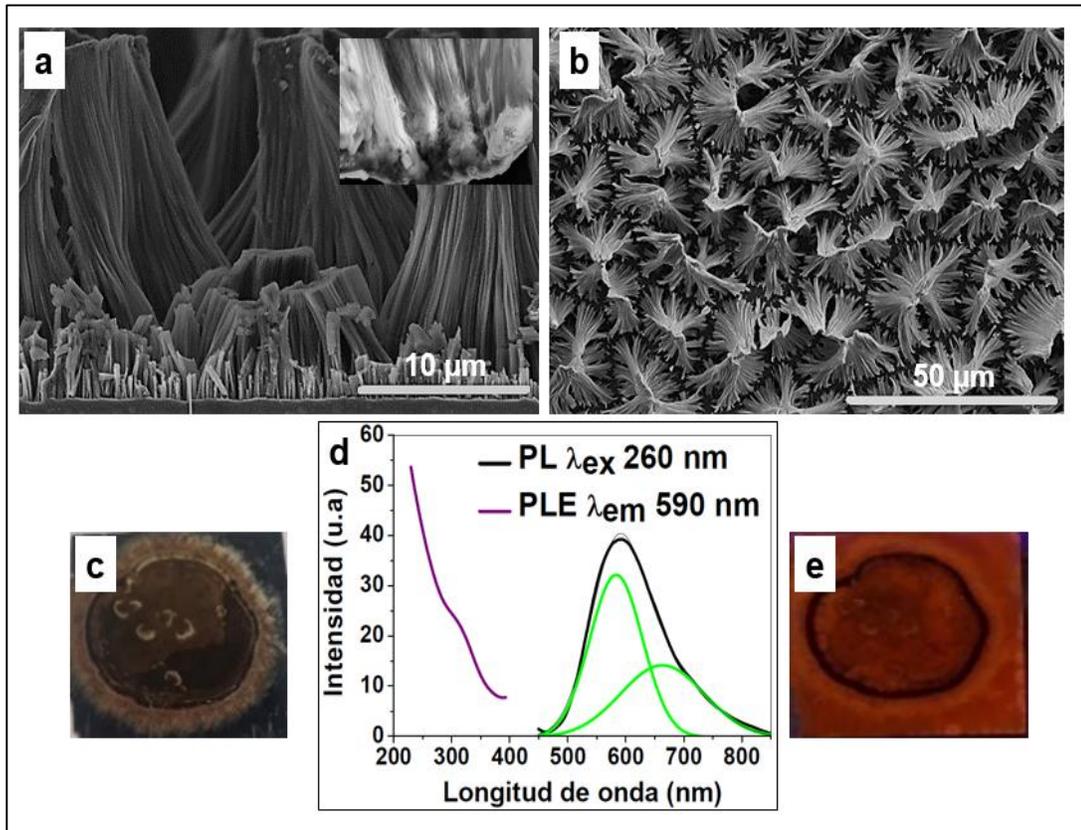


Figura 4.6. Micrografías de SEM de los nanoalambres fabricados tipo n ($0.008\text{-}0.02 \Omega \text{ cm}$) **a)** sección transversal **b)** vista superficial **c)** imagen de la muestra después de MACE **d)** gráfica de fotoluminiscencia con λ_{max} 590 nm **e)** imagen de la muestra con nanoalambres irradiada con luz UV.

El sustrato de silicio de resistividad $0.02\text{-}0.05 \Omega \text{ cm}$ presentó los siguientes resultados en los nanoalambres. En la figura 4.7 a se muestra la sección transversal en donde se observan los nanoalambres bien alineados perpendicularmente a la superficie del sustrato con una longitud de $14.8 \mu\text{m}$ y un espesor aproximado de 200 nm . La imagen de superficie muestra menor aglomeración de las estructuras (figura 4.7 b). La fotografía de la muestra con nanoalambres posterior al ataque químico y al ser sometida a radiación UV se

despliegan en las figuras 4.7 c y e, en donde la muestra irradiada con luz UV expone una coloración amarilla en contraparte con el color café de la muestra vista con luz visible. La medición de fotoluminiscencia arrojo una emisión a 570 nm (figura 4.7 d).

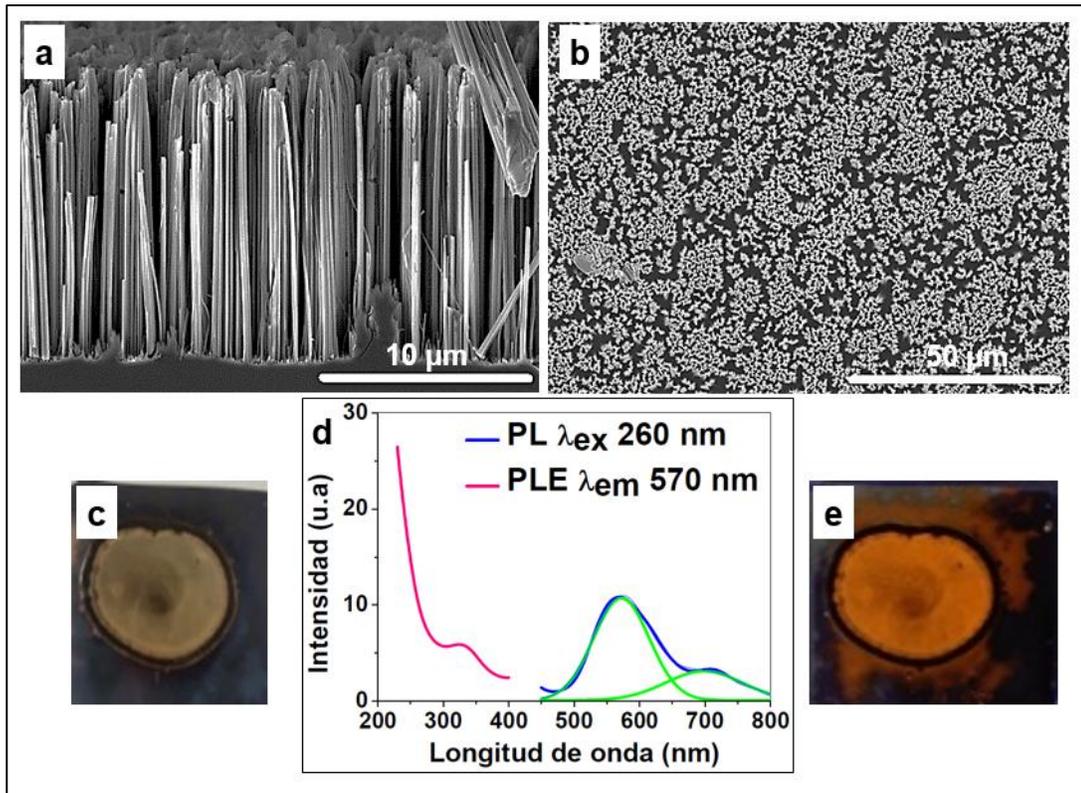


Figura 4.7 Micrografías de SEM de los nanoalambres fabricados tipo n ($0.02-0.05 \Omega \text{ cm}$) **a)** sección transversal **b)** vista superficial **c)** imagen de la muestra posterior a MACE **d)** grafica de fotoluminiscencia con λ_{max} 570 nm **e)** imagen de la muestra con nanoalambres irradiada con luz UV.

En la figura 4.8 se muestran los resultados obtenidos de los nanoalambres fabricados en un sustrato de silicio industrial de resistividad $6-10 \Omega \text{ cm}$. En la micrografía de sección transversal se observa poca definición estructural de los alambres lo cual puede deberse a la rugosidad de la oblea, la longitud y espesor aproximados son de $6.2 \mu\text{m}$ y 238 nm respectivamente (figura 4.8 a), así mismo en la figura 4.8 b de vista superficial de la muestra no se observa una matriz definida de nanoalambres. La superficie del sustrato después del

ataque químico se muestra en la figura 4.8 c. El estudio de fotoluminiscencia indica que la muestra tiene una emisión de alta intensidad a 605 nm (figura 4.8 d) que puede observarse en la figura 4.8 e donde la muestra al exponerse bajo luz UV exhibe color amarillo brillante.

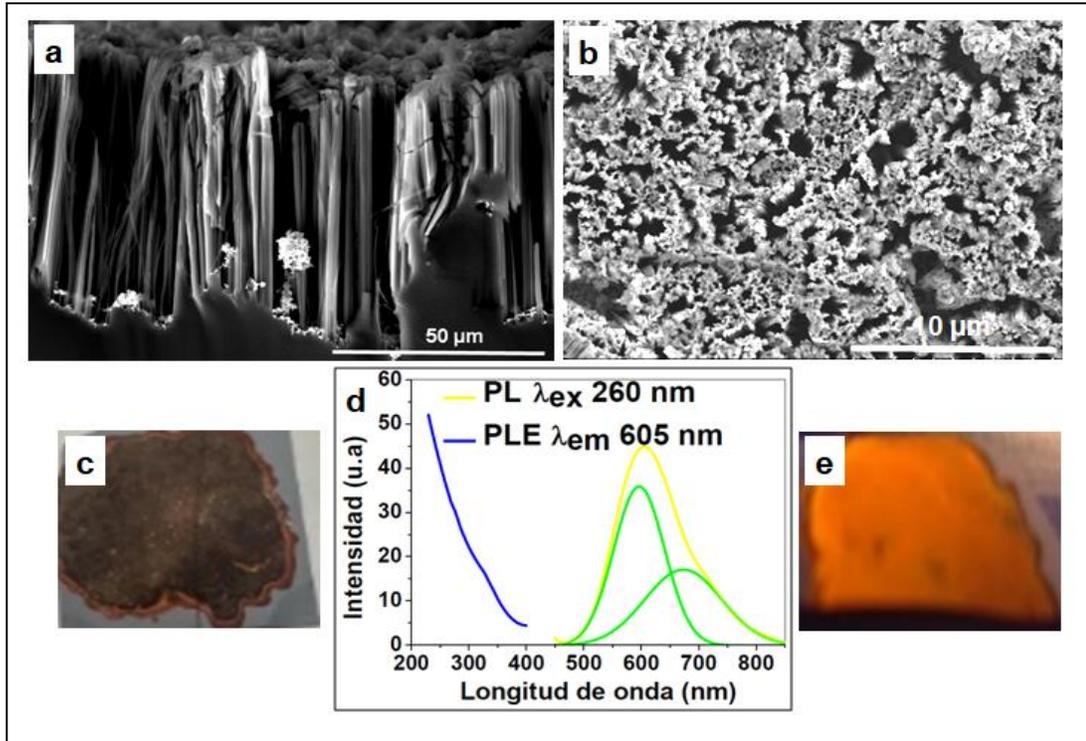


Figura 4.8 Micrografías de SEM de los nanoalambres fabricados tipo n ($6-10 \Omega \text{ cm}$) **a)** sección transversal **b)** vista superficial **c)** imagen de la muestra posterior a MACE **d)** grafica de fotoluminiscencia con λ_{max} 605 nm **e)** imagen de la muestra con nanoalambres irradiada con luz UV.

La síntesis de nanoalambres en sustratos tipo n arrojó resultados variables en cada oblea con diferente nivel de dopaje. En este tipo de sustratos se presentaron las reacciones más agresivas y en particular en las muestras de baja resistividad del orden de mili ohm (muestras 5 y 6). Las dimensiones morfológicas de las estructuras obtenidas en cada sustrato presentaron el comportamiento similar a la de los sustratos tipo p, con la formación de estructuras piramidales debido al tiempo de reacción. Como ya se ha

mencionado anteriormente la longitud del nanoalambre depende principalmente del tiempo de reacción el cual nuevamente fue distinto para cada muestra al observar la agresividad de la reacción.

Las mediciones de fotoluminiscencia revelan que los nanoalambres en sustratos tipo n absorben longitudes de onda desde 200 a 400 nm y una emisión de banda ancha al igual que en los sustratos tipo p.

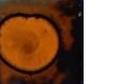
Los nanoalambres obtenidos en sustratos tanto tipo p y n mostraron el mismo comportamiento morfológico de estructuras alineadas verticalmente a la superficie del sustrato, que posteriormente forman pirámides por el tiempo de reacción.

La emisión de fotoluminiscencia de los nanoalambres tanto en sustratos tipo p como tipo n, muestran un desplazamiento del pico máximo hacia menores longitudes de onda con el aumento en la resistividad de cada sustrato.

La tabla 4.1, resume los resultados de fotoluminiscencia para los dos tipos de dopaje empleados tipo p y tipo n. Las longitudes de onda de emisión de las muestras están en un rango de 550 a 610 nm. Se observa que la intensidad de fotoluminiscencia para ambos tipos de oblea disminuyo gradualmente con el aumento en la resistividad de cada sustrato a excepción del sustrato tipo p de resistividad 0.2-0.4 Ω cm el cual emite con mayor intensidad a el sustrato anterior de menor resistividad. El sustrato de silicio no pulido de alta resistividad, presento la mayor intensidad de emisión de fotoluminiscencia una de las posibles razones es la rugosidad de la superficie del material.

Tabla 4.1. Efecto de fotoluminiscencia en función de la resistividad				
Muestra	Tipo de oblea	Resistividad (Ω.cm)	λ em (nm)	Intensidad (u.a)
1	p	0.001-0.005	610	25.12
2		0.01-0.03	557	11.76
3		0.2-0.4	570	15.76
4		10-20	557	7.6
5	n	0.001-0.005	600	40.75
6		0.008-0.02	590	39.35
7		0.02-0.05	570	25.44
8		6-10 (Si No pulido)	605	45.11

La tabla 4.2 permite resumir las características estructurales y ópticas de los nanoalambres obtenidos y su dependencia al tipo de dopaje, resistividad y tiempo de reacción. En ella se aprecian, la longitud de los nanoalambres, sus propiedades de fotoluminiscencia y se observan fotografías de las muestras cuando son irradiadas con luz visible y ultravioleta,

Tabla 4.2 Propiedades de los nanoalambres obtenidos en sustratos de silicio tipo p y tipo n, con diferentes resistividades.						
Muestra	Tipo de oblea	Resistividad (Ω cm)	Longitud nano-alambre μ m	λ max de emisión (nm)	Imagen muestra luz visible	Imagen muestra irradiada con UV
1	p	0.001-0.005	9.3	610		
2		0.01-0.03	16.5	557		
3		0.2-0.4	6.5	570		
4		10-20	5.9	557		
5	n	0.001-0.005	3.2	600		
6		0.008-0.02	20	590		
7		0.02-0.05	14.8	570		
8		6-10 (NO PULIDO)	6.2	605		

4.2. Depósito de SnO₂ y análisis EDS

El sustrato tipo p de resistividad 0.001-0.005 Ω cm se eligió como plataforma de depósito de SnO₂ para evaluar su capacidad como sensor de gases. Las imágenes de sección transversal de los nanoalambres sin cobertura de SnO₂ se muestra en la figura 4.9 a, la figura 4.9 b corresponde a la sección transversal de los nanoalambres después 1 minuto de depósito de SnO₂ en el cual se observa alta homogeneidad del óxido de estaño sobre las estructuras de silicio. La figura 4.9 c, d corresponden a las micrografías de vista superficial de los nanoalambres sin depósito y posterior al depósito respectivamente.

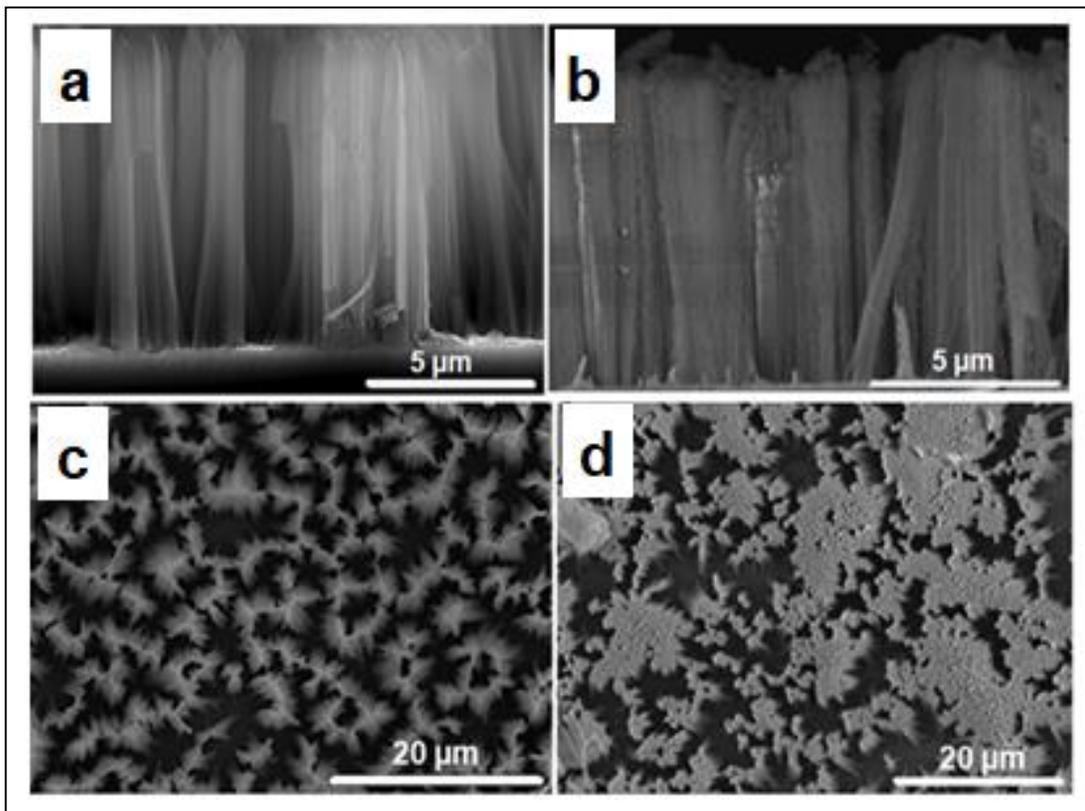


Figura 4.9 Micrografías de SEM **a, b)** sección transversal de los nanoalambres antes y después del depósito de SnO₂, **c, d)** vista superficial de los nanoalambres antes y después del depósito de SnO₂.

El análisis de composición elemental EDS de la muestra se obtuvo mediante los espectros de rayos X provocados por el barrido de electrones en lugares puntuales de algunas micrografías de SEM. En un espectrograma de rayos X se grafica el número (conteo) de rayos X recibidos y procesados por el detector en función de la energía de los niveles atómicos de los elementos detectados [6]. En la figura 4.10 a se presenta la micrografía de SEM de sección transversal de los nanoalambres con depósito de SnO₂ en donde se realizó el estudio EDS, en el espectrograma de la zona evaluada (figura 4.10 b) se observan los elementos presentes en la muestra (O, Si, Sn).

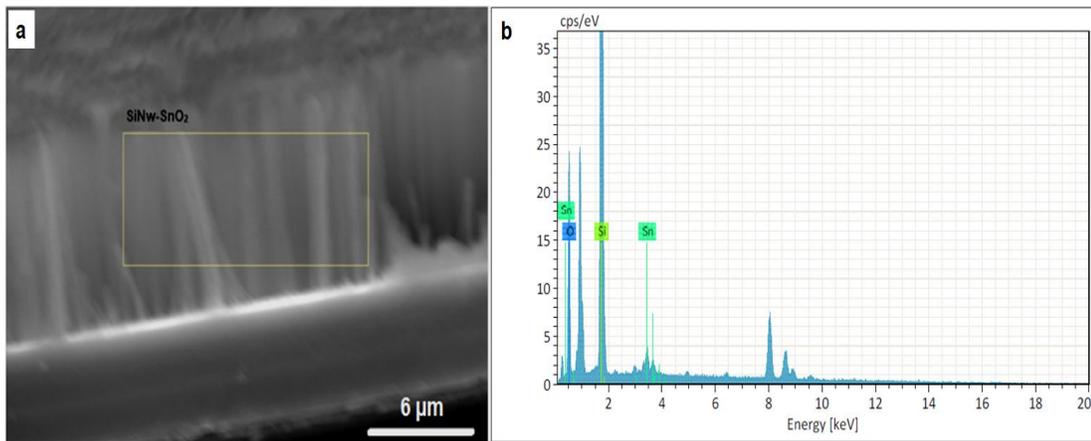


Figura 4.10 a) Micrografía de SEM de sección transversal de la muestra de nanoalambres y SnO₂ con la región donde se realizó el estudio EDS, **b)** espectrograma de los elementos que constituyen la muestra.

Tabla 4.3 Se muestra el análisis elemental de la muestra

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Oxygen	8	13856	24.62	50.33	65.95	3.32	13.50
Silicon	14	96369	21.69	44.34	33.11	0.97	4.49
Tin	50	4512	2.61	5.33	0.94	0.11	4.39
		Sum	48.91	100.00	100.00		

4.3 Respuesta de sensado de CO₂

La respuesta del sensor se estimó con los valores de resistencia obtenidos en la práctica con el software KickStart y un multímetro Keithley 2400. El valor de la respuesta se cuantificó mediante la relación entre la resistencia del sensor en el gas y la resistencia en el aire como se expresa a continuación:

$$r = \frac{R_g}{R_a}$$

Donde:

r= Respuesta del sensor

R_g= Resistencia del sensor en el gas

R_a= Resistencia del sensor en el aire

4.4 Respuesta del sensor de nanoalambres de silicio con SnO₂

Como se mencionó anteriormente la muestra tipo p de resistividad 0.001-0.005 Ω cm, se utilizó como plataforma de depósito de SnO₂ a fin de evaluar su posible uso como detector de CO₂.

En la figura 4.11 se muestra la respuesta transitoria del sensor expuesto a 5% y 15% de CO₂ figura 4.11 a y b respectivamente. Las mediciones se realizaron para tres ciclos, es decir se determinaron tiempos de exposición de CO₂ de la muestra y tiempos de recuperación en donde fue retirado el flujo de CO₂. El comportamiento arrojado por el sensor en ambos casos tiene características de detección tipo interruptor tras la exposición al gas [7]. El sensor mostró el típico comportamiento de un semiconductor tipo n, es decir aumentó la resistencia eléctrica frente a un gas oxidante [8].

A partir de las curvas de resistencia eléctrica se calcularon los valores de respuesta de sensado utilizando la ecuación $r = R_g / R_a$ descrita anteriormente, así como los tiempos de respuesta y recuperación. La muestra expuesta a un 5% de CO₂ tuvo un valor de respuesta de 1.4, mientras que al exponerla a un 15% de CO₂ tuvo una respuesta de 1.6, se ha reportado que el incremento en la respuesta de sensado se intensifica con la concentración de CO₂, lo cual se debe al aumento de las reacciones superficiales entre las moléculas de CO₂ y el oxígeno adsorbido [9].

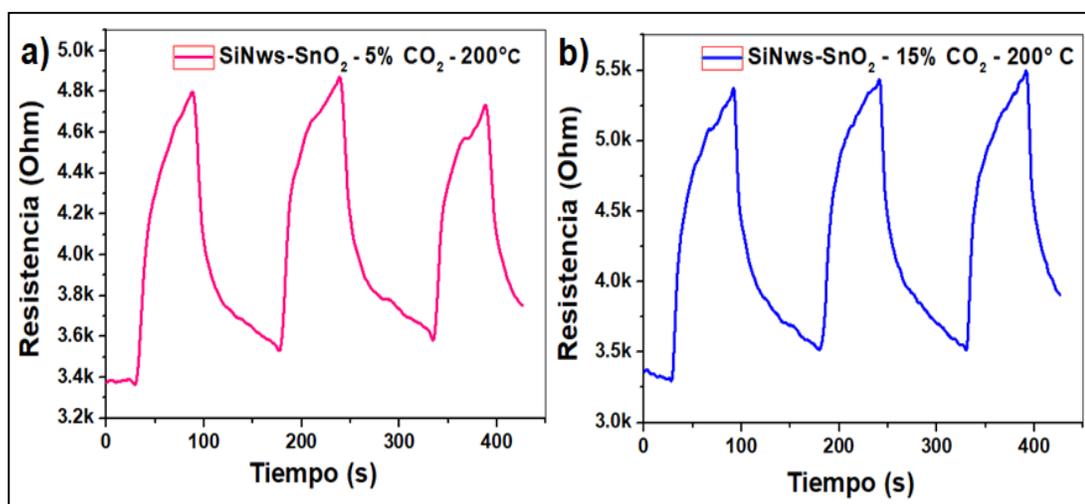


Figura 4.11 Respuesta transitoria del sensor de SiNws – SnO₂ para una misma temperatura (200°C) y **a)** 5% de CO₂, **b)** 15% de CO₂.

El tiempo de respuesta se considera como el tiempo empleado por el sensor para lograr el 90% del cambio de resistencia máxima a partir del valor inicial de resistencia en el caso de la adsorción o como el tiempo de recuperación en el caso de la desorción [10]. El tiempo de respuesta del sensor frente a una exposición de 5 % de CO₂ fue de 41 s mientras que en la exposición de 15% del gas fue de 46 s. Los tiempos de recuperación para el 5% y 15% de CO₂ fueron de 53s y 56s respectivamente.

En estudios anteriores se han reportado mediciones de sensado de CO₂ bajo condiciones similares a las de este estudio, utilizando una concentración de 15% de CO₂ y una temperatura de 300° C, con la diferencia que los sensores

fueron fabricados usando como plataforma de depósito de SnO₂ sustratos de silicio poroso, la respuesta de sensado en dicho estudio tuvo un valor de 19 y los tiempos de respuesta y recuperación fueron de 80 y 88 s respectivamente [10], aunque los tiempos de respuesta y recuperación fueron más bajos en este trabajo, la respuesta de sensado fue baja en comparación al otro estudio.

Referencias

1. M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of oxygen. *Physical review letters*, 82 (1) (1999).
2. A. G. Cullis, L.T. Canham, P. D. J. Calcott, The structural and luminiscence properties of porous silicon. *J. Appl. Phys.* 82 (909) (1997).
3. M. L. Zhang, K. Q. Peng, X. Fan, J. S. Jie, R. Q. Zhang, S. T. Lee, N. B. Wong, Preparation of large-area uniform silicon nanowires arrays through Metal-Assisted Chemical Etching. *J. Phys. Chem* 112 (2008) 4444-4450.
4. B. Monemar, Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra. *Physical Review B.* 10 (2) (1974) 676-681.
5. B. Gelloz, in Canham L.T. (2014). *Handbook of porous silicon*. Springer. Switzerland.
6. F. Chávez, I. Rodriguez, V. Petranovskii, Caracterización por SEM, EDS y micro-Raman de la influencia de la relación molar SiO₂/Al₂O₃ y temperatura de reducción sobre el sistema CuZSM5. *Revista mexicana de física*, 60 (2014) 340–349.
- 60, G. Fine, L.M. Cavanagh, A. Afonja y R. Binions, Metal oxide semiconductor gas sensors in environmental monitoring. *Sensors.* 10 (6) (2010) 5469-5502.

7. S. Naama, T. Hadjersi, A. Keffous, G. Nezzal, CO₂ gas sensor based on silicon nanowires modified with metal nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 38 (2015) 367-372.
8. G. Fine, L.M. Cavanagh, A. Afonja y R. Binions, Metal oxide semiconductor gas sensors in environmental monitoring. *Sensors*. 10 (6) (2010) 5469-5502.
9. T.V.K. Karthik, M. de la L. Olvera, A. Maldonado, surface modified tin oxide pellets for CO Gas sensing (2014).
10. T.V.K. Karthik, L. Martinez, V. Agarwal, Porous silicon ZnO/SnO₂ structures for CO₂ detection. *Journal of Alloys and Compounds* 731 (2018) 853-863.

Capítulo V

Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

En este trabajo de investigación se fabricaron nanoalambres de silicio a través del método químico “ataque químico asistido por metal”, para analizar las propiedades morfológicas y ópticas en función del tipo y nivel de dopaje de los sustratos de silicio. Debido a su alta área superficial, fue usada como plataforma para depositar óxido metálico (SnO_2) con baño químico, y su sensibilidad eléctrica fue probado con CO_2 . Los nanoalambres sintetizados en los sustratos con ambos tipos de dopaje mostraron morfología lineal (perpendicular al sustrato), que se convierte en morfología piramidal, al aumentar el tiempo de formación. A pesar de que todos los sustratos de diferentes resistividades muestran fotoluminiscencia (en un rango de 500 a 650 nm), el pico máximo se desplaza hacia menores longitudes de onda al aumentar la resistividad. Las pruebas de sensado eléctrico con estructuras híbridas formadas con SiNWs cubierto con SnO_2 , demuestran la aplicación de este tipo de estructura como plataforma de sensado.

5.2 Recomendaciones

Es recomendable realizar estudios con otros metales catalizadores para reducir los costos de fabricación.

En cuanto a la fabricación del sensor se recomienda explorar otros tiempos de deposición de SnO_2 y optimizar el sistema que controla el flujo de CO_2 y la temperatura durante las mediciones de sensado.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas

CIICAp

"1919-2019: en memoria del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Morelos, a 10 de octubre de 2019.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "Síntesis y caracterización de nanoalambres de silicio fabricados con ataque químico asistido por metal para su posible aplicación en sensado" que presenta la alumna **Martha Itzel Escamilla Ruiz**, para obtener el título de **Maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	
DR. GILBERTO ANZUETO SÁNCHEZ	Aprobado	
DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ	Aprobado	
DRA. RUTH FABIOLA BALDERAS VALADEZ (Universidad de Potsdam Alemania)		
DRA. VIVECHANA AGARWAL	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

RJR*RSU/nmc

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209
Tel. (777) 329 70 00, ext. 6208 / raquel.sotelo@uaem.mx

