

TESIS DEFENDIDA POR

Karina Viridiana Chávez Hernández

Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ



Dr. Oscar Edel Contreras López

Director del Comité

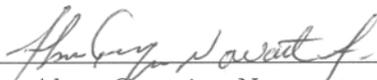


Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores

Miembro del Comité

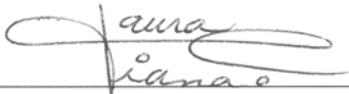
Dr. Rafael García Gutiérrez

Miembro del Comité



Dra. Alma Georgina Navarrete Alcalá

Miembro del Comité



Dra. Laura Viana Castrillón

*Coordinador del programa de
posgrado en Física de Materiales*



Dr. David Hilario Covarrubias Rosales

Director de Estudios de Posgrado

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE
EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA**



**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS
EN FÍSICA DE MATERIALES**

CRECIMIENTO DE NITRURO DE GALIO NANOESTRUCTURADO

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

KARINA VIRIDIANA CHÁVEZ HERNÁNDEZ

Ensenada, Baja California, México, septiembre de 2011

RESUMEN de la tesis de **KARINA VIRIDIANA CHÁVEZ HERNÁNDEZ**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en FÍSICA DE MATERIALES . Ensenada, Baja California, septiembre de 2011.

CRECIMIENTO DE NITRURO DE GALIO NANOESTRUCTURADO

Resumen aprobado por:

Dr. Oscar Edel Contreras López

Director de Tesis

En la búsqueda por lograr un crecimiento nanoestructurado de GaN, en este trabajo se emplean nanopartículas de oro (Au) para promover el crecimiento de nanovarillas. las nanovarillas semiconductoras fueron sintetizadas en un reactor de depósito por vapores químicos, usando galio metálico y amoníaco como los principales precursores. Las partículas de oro con un diámetro promedio de 100 nm se formaron previamente, sobre superficies de cuarzo y zafiro, como resultado de un horneado de una película delgada de Au. Adicionalmente, se utilizaron partículas de Au comerciales con un tamaño bien definido. La función principal de las nanopartículas de oro es catalizar la reacción química entre los precursores de galio metálico y el vapor de cloruro de amonio. Las propiedades microestructurales de las nanovarillas fueron analizadas por difracción de rayos-X y microscopías electrónicas. Las nanovarillas de GaN cristalizan en la fase hexagonal tipo wurtzita preferencialmente orientados a lo largo de la dirección [0001].

Palabras Clave: nanoestructuras, nitruro de galio, crecimiento.

ABSTRACT of the thesis presented by **KARINA VIRIDIANA CHÁVEZ HER-NÁNDEZ**, in partial fulfillment of the requirements of the degree of MASTER IN SCIENCES in PHYSICS OF MATERIALS . Ensenada, Baja California, September 2011.

GROWTH OF NANOSTRUCTURED GALLIUM NITRIDE

Aiming to a nanostructured growth of GaN in this work, nanorods growth on foreign substrates were promoted by gold (Au) nanoparticles. The semiconducting nanorods were synthesized in a chemical vapor deposition reactor, using metal gallium and ammonia as the main reactants. Gold particles with an average diameter size of 100 nm were previously formed on the substrates, through annealing of a former gold film. Additionally, commercial Au particles of well defined size were used. Main function of Au particles is to catalyze the chemical reaction between gallium precursor and ammonia gas. Gallium precursor is carried to the substrate surface as gallium monochloride, which is produced by an intermediate reaction between gallium and ammonia chloride vapor stream. The microstructural properties of the GaN nanorods were investigated by X-ray diffraction and electron microscopy. GaN nanorods crystallized in the wurtzite-type hexagonal phase preferentially oriented along the [0001] direction.

Keywords: nanostructures, gallium nitride, growth.

Dedicatoria

Este trabajo es dedicado a las siguientes personas

- A Dios padre porque lo amo y es a él al quien le agradezco mi vida.
- A mis padres Miguel y Nohelia con todo mi cariño porque los amo y son mi alegría y fuerza para realizar mis sueños .
- A mis amigos Ana, Magui, Moni, Karlita, Paola, Luis, Oscar, el Sr. Carlos por hacer de este periodo algo muy agradable

Agradecimientos

- Al CONACyT por el apoyo otorgado durante mi maestría. A si mismo agradezco el apoyo económico brindado por los proyectos No. 82984 de CONACYT-MEXICO y No IN101509 de UNAM-PAPIIT para la realización de este trabajo de investigación.
- A mi director de tesis el Dr. Oscar Edel Contreras López por su paciencia y dedicación que son un ejemplo para mi. Gracias por su ayuda en cada etapa de mi formación.
- Al Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores, al Dr. Rafael García Gutiérrez y a la Dra. Alma Georgina Navarrete por su apoyo en la realización de esta tesis
- A los técnicos Israel Gradilla Martínez, Martha Eloisa Aparicio Ceja y Francisco Ruiz Medina
- A todos los doctores que me impartieron clases
- A Dolores Sarracino Ramírez y a David Covarrubias Rosales .

Contenido

	Página
Resumen en español	i
Resumen en inglés	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
Contenido	v
Lista de Figuras	vii
Lista de Tablas	xi
I. INTRODUCCIÓN	1
I.1 Antecedentes	1
I.2 Planteamiento del problema	9
I.3 Hipótesis	10
I.4 Objetivos	10
II. MARCO TEÓRICO	11
II.1 Depósito por vapores químicos (Chemical Vapor Deposition CVD)	11
II.1.1 Reactor CVD	11
II.1.2 Proceso CVD	12
II.2 Técnicas de Caracterización	13
II.2.1 Microscopía electrónica de barrido	13
II.2.2 Difracción de rayos-X (DRX)	16
II.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión	20
III. MÉTODOLÓGÍA EXPERIMENTAL	23
III.1 Materiales y Equipo	23
III.1.1 Materiales	23
III.1.2 Equipo	23
III.2 Metodología	24
III.3 Limpieza de los substratos de cuarzo y zafiro.	24
III.4 Crecimiento <i>in-situ</i> de nanopartículas de oro.	24
III.5 Depósito de nanopartículas de oro comercial.	25
III.6 Etiquetado de las muestras estudiadas	26
III.7 Crecimiento de las varillas de GaN utilizando la técnica CVD.	26

Contenido (continuación)

	Página
III.8 Condiciones óptimas de crecimiento para las varillas de GaN.	28
IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES	30
IV.1 Formación de nanopartículas de oro sobre los sustratos de cuarzo y zafiro mediante dos métodos.	31
IV.1.1 Crecimiento <i>in-situ</i> de nanopartículas de oro.	31
IV.1.2 Deposito de nanopartículas de oro comercial	33
IV.2 Formación de varillas de GaN sobre los sustratos de zafiro y cuarzo a los 60 minutos de tiempo transcurrido.	35
IV.2.1 Obtención de nanovarillas de GaN a partir de nanopartículas de oro que se crecieron <i>in-situ</i>	35
IV.2.2 Obtención de nanovarillas de GaN a partir de nanopartículas de oro que se crecieron por el método de depósito de nanopartículas de oro comercial	42
IV.3 Formación de varillas de GaN sobre los sustratos de zafiro y cuarzo utilizando distintos tiempos de reacción	51
IV.3.1 Formación de varillas de GaN a 10 minutos de tiempo transcurrido con nanopartículas de oro crecidas <i>in-situ</i>	51
IV.3.2 Formación de varillas de GaN a 20 minutos de tiempo transcurrido con nanopartículas de oro crecidas <i>in-situ</i>	53
IV.3.3 Formación de varillas de GaN a 10 minutos de tiempo transcurrido con nanopartículas de oro crecidas por depósito de nanopartículas comerciales	66
IV.3.4 Formación de varillas de GaN a 20 minutos de tiempo transcurrido con nanopartículas de oro crecidas por depósito de nanopartículas comerciales	68
IV.4 Formación de varillas de GaN sobre sustratos de zafiro utilizando 50 y 100 nm de grosor de la película de oro	69
IV.5 Discusiones generales	76
IV.5.1 Formación de las nanoparticulas de oro	76
V. Conclusiones	83
REFERENCIAS	85

Lista de Figuras

Figura		Página
1	Estructura cristalina tipo Wurtzita del GaN.	3
2	Imagen de SEM de los nanoalambres de GaN a 900°C con un flujo de amoniaco de 100 sccm (standar cubic centimeter per minute) y 15 mmHg. Maoqui <i>et al.</i> (2001)	5
3	Imagen de TEM de los nanoalambres de GaN. Hersee <i>et al.</i> (2006)	6
4	Imagen de SEM de los nanoalambres de GaN aplicando flujos de NH ₃ y N ₂ de (a) 40 (b) 53 y (c) 80 sccm. Simpkins <i>et al.</i> (2006)	7
5	Imagen de SEM de los nanoalambres de GaN Chih-Yang <i>et al.</i> (2007)	8
6	Imagen de SEM de los nanoalambres de GaN Jinhua <i>et al.</i> (2008)	9
7	Tipos de reactores CVD. (a) Horizontal, (b) Vertical, (c) Semi-tortilla, (d) de Barril, (e) de Obleas múltiples.	12
8	Imagen del microscopio electrónico de barrido.	15
9	Índices de Miller para una red bidimensional.	17
10	Índices de Miller en el caso tridimensional	18
11	Reflección de Bragg para planos con espaciamiento d_{hkl}	19
12	Partes principales de un microscopio electrónico de transmisión.	22
13	Esquema representativo de la colocación de las nanopartículas de oro comercial (10nm) sobre los substratos.	25
14	Proceso de formación del material sólido estable.	27
15	Imagen del reactor CVD con las condiciones óptimas de crecimiento para las varillas de GaN.	29
16	Esquema de la primera parte de los resultados	30
17	Imagen de SEM de las nanopartículas de oro sobre un substrato de zafiro (VGaN102).	32
18	Imagen de SEM de las nanopartículas de oro sobre un substrato de cuarzo (VGaN002).	32

Lista de Figuras (continuación)

Figura		Página
19	Imagen de EDS de la muestra VGaN102. Substrato de zafiro.	33
20	Imagen de EDS de la muestra VGaN002. Substrato de cuarzo.	34
21	Imagen de SEM de la muestra VGaN118. Substrato de zafiro.	36
22	Imagen de SEM de la muestra VGaN036. Substrato de cuarzo.	36
23	Imagen de SEM por electrones retrodispersados de la muestra VGaN118. Substrato de zafiro.	37
24	Imagen de SEM por electrones retrodispersados de la muestra VGaN036. Substrato de cuarzo.	37
25	Difractograma de rayos-X de la muestra VGaN118. Substrato zafiro. . .	38
26	Imagen de TEM de la muestra VGaN118.01 mostrando una varilla con una partícula de oro de forma hexagonal.	39
27	Imagen de TEM de la muestra VGaN118.02 mostrando una varilla con una partícula de oro circular.	40
28	Imagen de TEM de la muestra VGaN118.03 mostrando dos varillas de diferentes diámetros.	41
29	Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN118 substrato de zafiro.	42
30	Imagen de SEM de la muestra VGaN127. Substrato zafiro.	43
31	Imagen de SEM de la muestra VGaN032. Substrato cuarzo.	43
32	Imagen de SEM por electrones retrodispersados de la muestra VGN127. Substrato zafiro.	44
33	Imagen de SEM por electrones retrodispersados de la muestra VGaN032. Substrato cuarzo.	45
34	Difractograma de rayos x de la muestra VGaN127.	45
35	Imagen de TEM de la muestra VGaN127. Substrato zafiro.	46
36	Imagen de TEM de la muestra VGaN032.	47
37	Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN127.20. Substrato zafiro.	48

Lista de Figuras (continuación)

Figura		Página
38	Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN127.28.	48
39	Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN127.29.	49
40	Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN032.10.	50
41	Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN032.11.	50
42	Imagen de SEM de la muestra VGaN124. Substrato de zafiro.	52
43	Difractograma de rayos- x de la muestra VGaN124.	52
44	Imagen de SEM de la muestra VGaN150. Substrato de zafiro.	53
45	Imagen de SEM de la muestra VGaN030. Substrato de cuarzo.	54
46	Imagen de SEM de electrones retrodispersados de la muestra VGaN150.	54
47	Imagen de SEM de electrones retrodispersados de la muestra VGaN030.	55
48	Difractograma de rayos-X de la muestra VGaN150 zafiro.	56
49	Difractograma de rayos-X de la muestra VGaN030 cuarzo.	56
50	Imagen de TEM de la muestra VGaN150. 2. Soporte de zafiro	57
51	Imagen de TEM de la muestra VGaN150.7. Substrato de zafiro.	58
52	Imagen de TEM de la muestra VGaN150.05. Substrato de zafiro.	59
53	Imagen de TEM de la muestra VGaN030.01. Substrato de cuarzo.	60
54	Imagen de TEM de la muestra VGaN030.24. Substrato de cuarzo.	61
55	Imagen de TEM de la muestra VGaN030.05. Substrato de cuarzo.	62
56	Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN150.08. Substrato de zafiro.	63
57	Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN150.11. Substrato de zafiro	64
58	Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN150.17. Substrato de zafiro.	64
59	Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN030.03. Soporte de cuarzo.	65

Lista de Figuras (continuación)

Figura		Página
60	Imagen de SEM de la muestra VGaN130. Substrato de zafiro.	66
61	Difractograma de rayos-X de la muestra VGaN130.	67
62	Imagen de SEM de la muestra VGaN147. Substrato de zafiro.	68
63	Difractograma de rayos-X de la muestra VGaN147.	69
64	Imagen de SEM de la muestra VGaN138, a partir de una película de 50 nm.	70
65	Imagen de SEM de la muestra VGaN137, a partir de una película de 100 nm.	70
66	Imagen de SEM de electrones retrodispersados de la muestra VGaN138, a partir de una película de 50 nm.	72
67	Imagen de SEM de electrones retrodispersados de la muestra VGaN137, a partir de una película de 100 nm.	73
68	Difractograma de rayos-X de la muestra VGaN138, a partir de una película de 50 nm.	73
69	Difractograma de rayos-X de la muestra VGaN137, a partir de una película de 100 nm.	74
70	Imagen de TEM de la muestra VGaN137. Película de 100 nm	76
71	Difracción de electrones de la muestra VGaN137.02.	77
72	Difracción de electrones de la muestra VGaN137. 2.	78
73	Temperatura de fusión para películas de oro. El eje de las ordenadas es igual al factor que multiplicará a la temperatura de fusión del oro para obtener la de la película.	80
74	Presión vapor contra temperatura para galio metálico, tomado de Perry y Chilton (2007).	81

Lista de Tablas

Tabla		Página
I	Propiedades del GaN.	2
II	Los siete sistemas cristalinos.	20
III	Diámetros de las nanopartículas de las muestras VGaN102 y VGaN002.	33
IV	Distancias interplanares de las nanovarillas. Substrato zafiro. A) Crecidas con nanopartículas <i>in-situ</i> a 60 minutos de tiempo transcurrido. B) Crecidas con nanopartículas sembradas a 60 minutos de tiempo transcurrido. C) Crecidas con nanopartículas <i>in-situ</i> a 20 minutos de tiempo transcurrido	65
V	Diámetros y longitudes de las Nanovarillas. A) Crecidas con nanopartículas <i>in-situ</i> a 60 minutos de tiempo transcurrido. B) Crecidas con nanopartículas sembradas a 60 minutos de tiempo transcurrido. C) Crecidas con nanopartículas <i>in-situ</i> a 10 minutos de tiempo transcurrido. D) Crecidas con nanopartículas <i>in-situ</i> a 20 minutos de tiempo transcurrido. E) Crecidas con nanopartículas sembradas a 10 minutos de tiempo transcurrido. F) Crecidas con nanopartículas sembradas a 20 minutos de tiempo transcurrido. G) Crecidas con nanopartículas <i>in-situ</i> a 20 minutos de tiempo transcurrido con diferentes grosores de películas de oro.	71
VI	Diámetro de las varillas y de las nanopartículas de oro. A) Crecidas con nanopartículas <i>in-situ</i> a 60 minutos de tiempo transcurrido. B) Crecidas con nanopartículas sembradas a 60 minutos de tiempo transcurrido. C) Crecidas con nanopartículas <i>in-situ</i> a 20 minutos de tiempo transcurrido.	75

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

I.1 Antecedentes

El nitruro de galio (GaN) es un material muy duro, de color blanco, estable mecánicamente con una gran capacidad térmica y un punto de fusión mayor a los 2500°C. La tabla I muestra algunas propiedades del GaN (Liu y Edgar, 2002).

La combinación de los elementos Ga y N para formar el GaN le proporciona al compuesto resultante la propiedad semiconductor, esto es, la capacidad de conducir la corriente eléctrica, que dependiendo de la temperatura y dopaje se comportará como un aislante o como un conductor. El semiconductor de GaN es de transición directa con una banda de energía prohibida de 3.4 eV. Esta propiedad le permite a los electrones recombinarse a través de la región prohibida, desde la banda de conducción a la banda de valencia sin cambio en su momento (no hay emisión de fonones) lo que ocasiona la emisión de un fotón de luz (Liu y Edgar, 2002). El GaN normalmente tiene una estructura cristalina tipo wurtzita perteneciente al grupo espacial $P6_3mc$ (No.186) (Echeverría-Narvaéz, 2005). La estructura wurtzita consiste de dos redes hexagonales interpenetradas donde los átomos de galio y nitrógeno se coordinan en un arreglo tetrahedral. Una red hexagonal tiene átomos de galio y la otra red átomos de nitrógeno, con una secuencia de apilamiento $\dots A\alpha B\beta A\alpha B\beta \dots$ entre las bicapas a lo largo de la dirección $\langle 0001 \rangle$. Figura 1 (Echeverría-Narvaéz, 2005; Neumayer y Ekerdt, 1996).

El GaN pertenece a los nitruros del grupo **III** (AlN, GaN y InN) (Perlin y Gorczyca., 1992; Xia *et al.*, 1993), los cuales tienen la capacidad de formar aleaciones entre si, lo que los lleva a la emisión de diferentes longitudes de onda abarcando un amplio intervalo en la banda de energía prohibida desde 1.9 eV (rojo) del InN, pasando por el 3.4 eV (UVA) del GaN, hasta los 6.2 eV (UVC) del AlN. (Neumayer y Ekerdt, 1996).

Tabla I. Propiedades del GaN.

Banda de energía prohibida a 300 K	3.44 eV
Máxima movilidad electrónica	
a 300 K	1350 cm ² /Vs
A 77 K	19200 cm ² /Vs
Intervalo de dopaje controlado	
Tipo- n	10 ¹⁶ a 4 x 10 ²⁰ cm ⁻³
Tipo-p	10 ¹⁶ a 6 x 10 ¹⁸ cm ⁻³
Parámetros de red	
<i>a</i>	0.318843 nm
<i>c</i>	0.518524 nm
Conductividad térmica a 300 K	2.1 W/cmK
Capacidad calorífica a 300 K	35. 3 J/molK
Modulo de elasticidad	210 ± 23 GPa
Dureza a 300 K	15.5 ± 0.9 GPa
Elasticidad a 1000K	100 MPa
Punto de fusión	> 2573 K

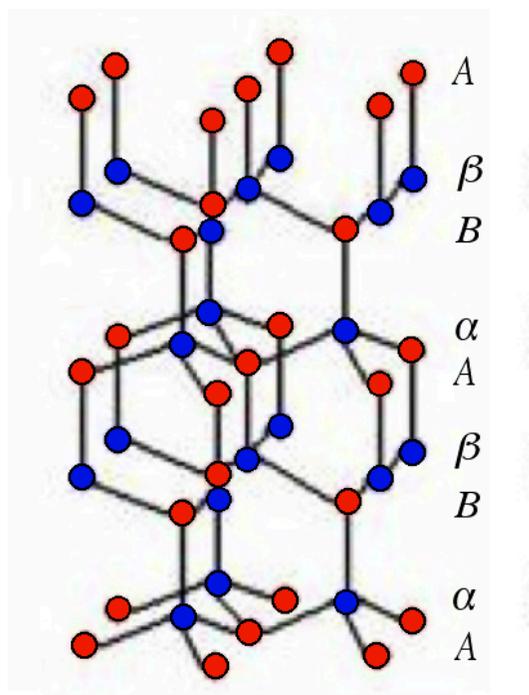


Figura 1. Estructura cristalina tipo Wurtzita del GaN.

Algunas de las aplicaciones del GaN las encontramos en la fabricación de transistores de efecto campo, celdas fotovoltaicas y los diodos emisores de luz (Smart y Moore, 1995). Desde los años noventa del siglo pasado el nitruro de galio (GaN) ha sido utilizado para la fabricación de diodos emisores de luz (LED) en la región azul, completando así la gama de los colores primarios. La composición del GaN se modifica con la incorporación de indio para disminuir el valor del ancho de la banda prohibida y así determinar el color de la emisión del fotón del LED de GaN. Existen otras aplicaciones del GaN, como las relacionadas con las pantallas planas de televisión, paneles luminosos y señales varias, como semáforos e indicadores luminosos. También tiene aplicación en la fabricación de detectores de radiación en la zona ultravioleta, aplicándose en sistemas de comunicaciones espaciales, detectores de ozono y de incendios, contaminantes y respuesta biológica de la piel humana y dispositivos optoelectrónicos Shi y Xue (2011); Byeun *et al.* (2006); Du *et al.* (2009).

El GaN se ha crecido en forma de película delgada a partir de los años 60, Maruska

y Tlejen (1969) obtuvieron la primera película delgada de GaN por medio de la técnica epitaxial en fase vapor de hidruros (por sus siglas en inglés HVPE, hydride vapor phase epitaxy). Otras técnicas utilizadas para el crecimiento de películas delgadas de GaN usadas desde los años 70 han sido las técnicas epitaxial en fase vapor con precursores organometálicos (MOVPE por sus siglas en inglés, metal-organic vapor phase epitaxy) (Manasevit *et al.*, 1971) y la epitaxial por haces moleculares (MBE por sus siglas en inglés, molecular beam epitaxy) (Yoshida *et al.*, 1979; Perlin y Gorczyca., 1992). Durante la década de los 80's Amano *et al.* (1986) utilizó la estrategia de Yoshida *et al.* (1983), la cual consiste en la incorporación de una capa fina de AlN entre la epicapa de GaN y el sustrato para amortiguar los desacoples de los parámetros de red dando lugar al crecimiento epitaxial del GaN en dos dimensiones, con superficies muy planas.

Durante los últimos años se han hecho numerosos estudios acerca del crecimiento nanoestructurado del GaN, los cuales han contribuido al conocimiento de las técnicas y mecanismos de crecimiento apropiados para el desarrollo de nanoestructuras tales como las nanovarillas y nanoalambres de GaN. En la literatura, cuando la nanoestructura alargada crece de forma ondulada y con un diámetro muy delgado ($< 50\text{nm}$) la nanoestructura es nombrada nanoalambre. Nanoalambres de GaN se han crecido mediante la reacción directa del galio metálico con amoníaco dentro de un tubo de cuarzo a temperaturas de entre 825 y 925°C dando lugar a la formación de nanoalambres de 20 y 150 nm de diámetro y longitud de 500nm (Maoqui *et al.*, 2001). Este estudio se apoyó principalmente en las siguientes tres etapas fundamentales:

- Formación de una matriz amorfa de GaN.
- Crecimiento de plaquetas de GaN.
- Formación de nanoalambres de GaN en los costados de las plaquetas.

La reacción se realizó en un tubo de cuarzo, donde el galio fue colocado en un recipiente de nitrógeno de boro. A la entrada del tubo se inyectó NH_3 puro que reacciona

con el galio metálico e induce el crecimiento de los nanoalambres. Algunas moléculas de amoníaco se adsorbieron sobre la superficie cubierta de galio en donde se disoció en los átomos de nitrógeno e hidrógeno. La matriz amorfa de GaN crecida sobre el sustrato ofreció muchos sitios favorables para la formación de pequeñas partículas cristalinas (plaquetas de GaN), lo cual es necesario para el crecimiento de los nanoalambres de GaN. Una amplia gama de nanoalambres de GaN fueron crecidos a partir de esta reacción de galio metálico y amoníaco. Llegando a la conclusión de que el diámetro de los nanoalambres y el espesor de las plaquetas cristalinas aumentan con la temperatura y el flujo de amoníaco. La figura 2 muestra del trabajo de Maoqui *et al.* (2001), la imagen de los nanoalambres de GaN obtenida mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés).

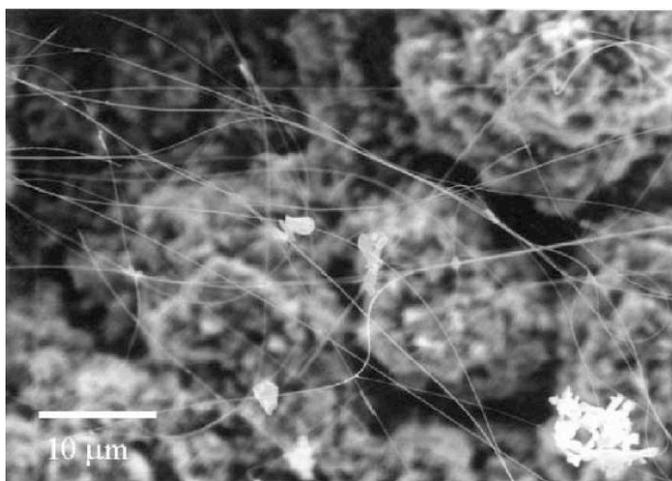


Figura 2. Imagen de SEM de los nanoalambres de GaN a 900°C con un flujo de amoníaco de 100 sccm (standard cubic centimeter per minute) y 15 mmHg. Maoqui *et al.* (2001)

Un estudio que contempla el crecimiento controlado de nanoalambres de GaN es el que reportaron los investigadores Hersee *et al.* (2006) quienes proporcionan un proceso escalable de alta calidad, en donde la posición y el diámetro de cada nanoalambre es controlada. Este estudio se fundamentó principalmente en la técnica CVD en donde utilizaron los precursores de trimetil galio (TMGa) y amoníaco (NH₃), a una temperatura de 1050° C y una presión de 100 Torr, usando un gas transportador de H₂ + N₂. Una vez depositada la película de GaN en un sustrato de zafiro, carburo de silicio o

silicio (111), se creció una película delgada de nitruro de silicio (SiN_x) con un grosor de 30 nm mediante CVD a baja presión. A la película de SiN_x se le hicieron algunas aperturas circulares mediante litografía interferométrica con el propósito de limitar el crecimiento de GaN en esa región.

Durante la primera fase de crecimiento los precursores de TMGa y NH_3 se introdujeron al mismo tiempo, este crecimiento permitió un excelente llenado de las aperturas, pero provocó un crecimiento lateral, dando lugar a la pérdida de la geometría. Para evitar la pérdida de la geometría, en primera instancia se creció una película de GaN con un grosor de 10 nm con la técnica de CVD, una vez alcanzado este grosor se cambió a la técnica de CVD-pulsado, obteniéndose alambres definidos. En la figura 3 se observa la imagen obtenida del microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) de los nanoalambres de GaN con un diámetro de 227 nm y una longitud de aproximadamente 1000 nm .

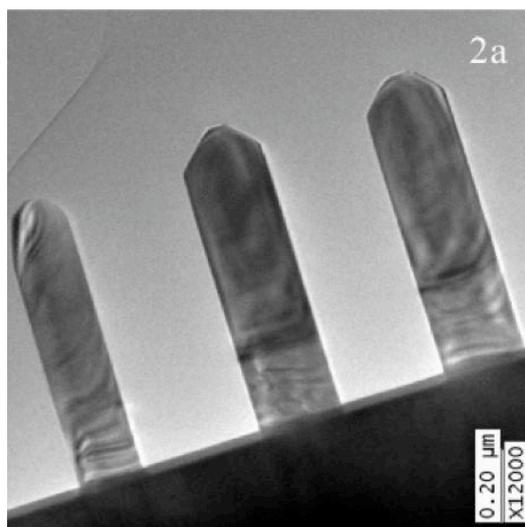


Figura 3. Imagen de TEM de los nanoalambres de GaN. Hersee *et al.* (2006)

Otro estudio consistió en el crecimiento de los nanoalambres de GaN utilizando la técnica CVD, usando precursores de NH_3 y galio metálico, a partir de nanopartículas de óxido de galio como sitios de nucleación (Simpkins *et al.*, 2006). Se aplicaron tres distintos flujos totales de NH_3 y N_2 (gas de arrastre), el primer flujo fue de 40 sccm

obteniéndose alambres rectos y suaves de 2000-6000 nm de longitud y 65 ± 15 nm de diámetro. Cuando el flujo aplicado fue de 53 sccm los nano alambres obtenidos fueron anchos y rugosos de aproximadamente 1000 nm de longitud y un diámetro de 90 ± 30 nm, con un crecimiento no epitaxial. El último flujo aplicado fue de 80 sccm con el cual se formaron cúmulos de material y pocas alambres de longitud de aproximadamente 10000 nm y de diámetro de 40 ± 15 nm. Llegando a la conclusión de que el flujo total de los precursores determina la forma y el tamaño de los nanoalambres. Al utilizar una menor cantidad de flujo de NH_3 y N_2 se obtienen nanoalambres definidos, esta cantidad de flujo permitió que el galio tuviera una mayor movilidad y capacidad para encontrar los sitios de menor energía y cubrirlos todos sin la necesidad de competir por los sitios activos obteniéndose un crecimiento más ordenado. Cuando el flujo aplicado fue mayor, la movilidad del galio disminuyó provocando un mal llenado de los sitios activos obteniéndose alambres no tan ordenados y rugosos. En la figura 4 se observan las imágenes obtenidas del microscopio electrónico de barrido SEM.

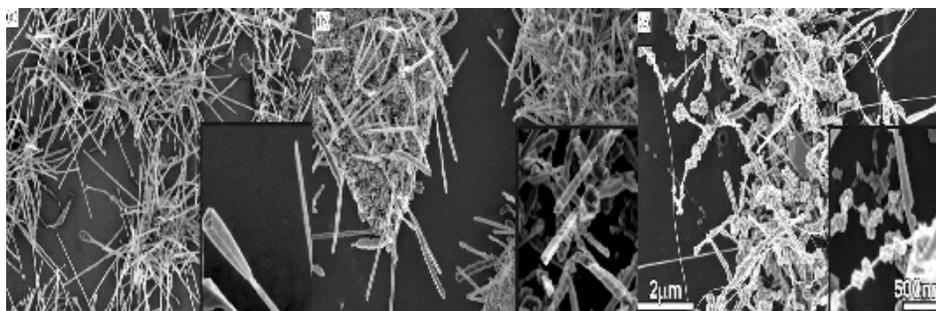


Figura 4. Imagen de SEM de los nanoalambres de GaN aplicando flujos de NH_3 y N_2 de (a) 40 (b) 53 y (c) 80 sccm. Simpkins *et al.* (2006)

El estudio realizado por Chih-Yang *et al.* (2007) consistió en el control del tamaño y densidad de los sitios de nucleación utilizando nanopartículas de oro para el crecimiento de los nanoalambres de GaN. Demostraron que es sencillo controlar el tamaño de las nanopartículas de oro y su densidad, utilizando una película delgada de oro con un grosor de 1.5-5.0 nm que fue depositada mediante evaporación con haz de electrones. Elevando la temperatura de 300-900°C se formaron cúmulos de oro con diámetro de 30-

100 nm y con una densidad de 300 a 3500 cúmulos por μm^{-2} . El experimento se realizó en un tubo de cuarzo en el cual fluyeron NH_3 y Ga_2O_3 para formar los nanoalambres de GaN de 15000 nm de largo y 100 nm de diámetro mediante la técnica CVD. Los cúmulos de oro actuaron como sitios de nucleación para el crecimiento de los nanoalambres de GaN y el tamaño y la densidad de estos cúmulos dependió de la temperatura, si la temperatura aumenta, el tamaño de los cúmulos de oro aumenta pero la densidad de cúmulos disminuye. En la figura 5 se observa la imagen de los nanoalambres de GaN.

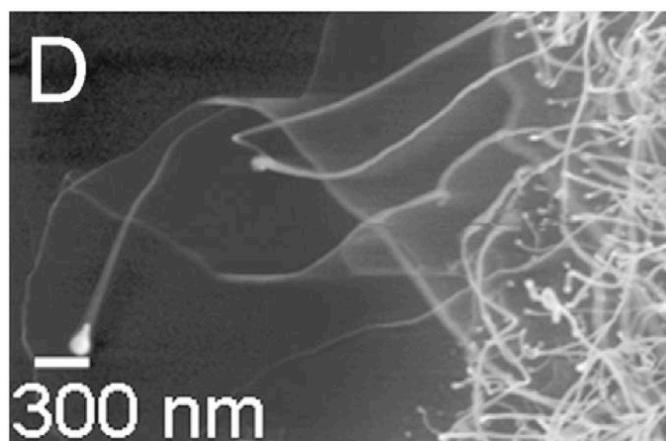


Figura 5. Imagen de SEM de los nanoalambres de GaN Chih-Yang *et al.* (2007)

Hasta la fecha, el crecimiento de nanoalambres de GaN con metales de tierras raras como catalizador ha sido estudiado muy poco. Los investigadores Jinhua *et al.* (2008) hicieron un estudio sobre el crecimiento de nanoalambres de GaN a partir de terbio elemental Tb, como catalizador. Se depositaron películas delgadas de Ga_2O_3 y terbio sobre un sustrato de silicio mediante la técnica de espurreo catódico (sputtering por su nombre en inglés), con un tiempo de depósito de 20 segundos para terbio y 90 minutos para Ga_2O_3 . En un horno tubular se calentaron los sustratos ya con las películas delgadas depositadas a una temperatura de 850°C . A esta temperatura se fundió el terbio, al mismo tiempo que el amoníaco se dissociaba y las partículas de Ga_2O_3 se redujeron a Ga_2O por la presencia del hidrógeno. El Ga_2O y NH_3 viajaron al sustrato en donde la reacción catalítica se llevó a cabo formando nanoalambres de GaN tenues y con superficie lisa con una longitud de 10000- 20000 nm y un diámetro de 50-100

nm. El terbio actúa como sitio de nucleación y desempeña el papel de catalizador de crecimiento de los nanoalambres, ya que se depositó en otro sustrato de silicio una película de Ga_2O_3 sin terbio y no hubo crecimiento de los nanoalambres de GaN. La temperatura, el terbio, Ga_2O_3 y el flujo de amoníaco son cruciales para el proceso de crecimiento. En la figura 6 se observa la imagen de los nanoalambres de GaN obtenidos por microscopía electrónica de barrido.

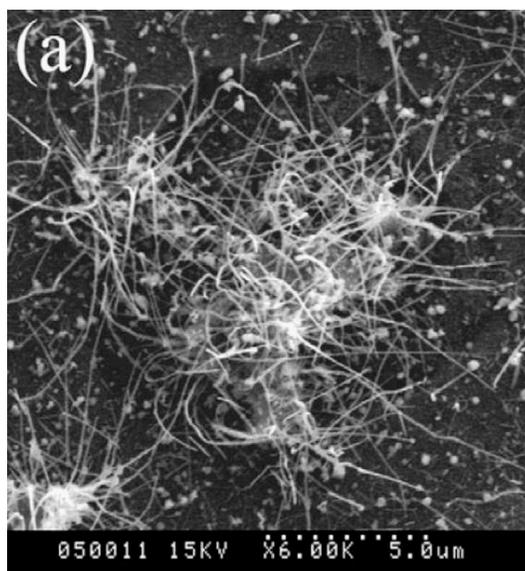


Figura 6. Imagen de SEM de los nanoalambres de GaN Jinhua *et al.* (2008)

I.2 Planteamiento del problema

A pesar de que la literatura demuestra que es factible el crecimiento de nanovarillas de GaN utilizando nanopartículas de oro, todavía no está claro cuál es el mecanismo de formación de las nanovarillas. Se manejan muchos parámetros experimentales durante el proceso de crecimiento de las nanovarillas, sin embargo muy pocos trabajos explican de qué forma estos parámetros afectan al mecanismo de formación de las nanovarillas. La literatura muestra el resultado del crecimiento, pero el mecanismo de crecimiento sigue aún en busca de una explicación satisfactoria.

I.3 Hipótesis

El crecimiento selectivo y direccional de varillas de GaN esta relacionado con el diámetro y forma de las nanopartículas de oro.

I.4 Objetivos

El objetivo general de este trabajo es el crecimiento de nanovarillas de nitruro de galio mediante el depósito por vapores químicos utilizando nanopartículas de oro como sitios de nucleación. Así como exponer el mecanismo de formación de dichas nanoestructuras de GaN. Para lograr el objetivo general se realizan los siguientes objetivos particulares

1. Formación de partículas metálicas (oro) sobre superficies de cuarzo y zafiro.
2. Crecimiento selectivo de GaN sobre las nanopartículas metálicas: formación de varillas.
3. Caracterización estructural de las nanovarillas de GaN mediante microscopías electrónicas y difracción de rayos-X.

Capítulo II

MARCO TEÓRICO

II.1 Depósito por vapores químicos (Chemical Vapor Deposition CVD)

La técnica CVD consiste en formar un material sólido estable sobre una superficie sólida. Este material es producido por la disociación y las reacciones químicas que ocurren entre los reactantes en la fase gaseosa. El depósito involucra dos tipos de reacciones químicas, las reacciones homogéneas que son las que sólo tienen lugar en la fase gaseosa, debido a que los reactantes deben de estar en la misma fase y las reacciones heterogéneas, las cuales ocurren sobre o cerca de la superficie caliente, para dar lugar a la formación de una fase sólida. La técnica CVD es importante hoy en día en la tecnología de recubrimientos, para la producción de semiconductores y en películas delgadas. Estos recubrimientos incluyen a los grupos químicos **III – V** y **II – VI**, así como los elementos químicos de carbono, boro, silicio y los compuestos químicos que forman como boruros, carburos, nitruros, óxidos y sulfuros. A partir de la década de los 70, la técnica CVD ha alcanzado un éxito significativo en la fabricación de semiconductores y recubrimientos para la protección de circuitos electrónicos (Choy, 2003).

II.1.1 Reactor CVD

El reactor CVD esta constituido por una cámara que es el lugar en donde se colocan los substratos y se introducen los reactivos. Esta cámara contiene un sistema de calefacción para controlar la temperatura en donde se lleva acabo el depósito. La función principal del reactor CVD es calentar al substrato a la temperatura de deposición. Existen varios

tipos de reactores, por ejemplo, los horizontales, verticales, semi-tortilla, de cañón y de obleas múltiples, como se muestra en la figura 7. El utilizado en este trabajo es el denominado de obleas múltiples (inciso e de la figura 7).(Choy, 2003).

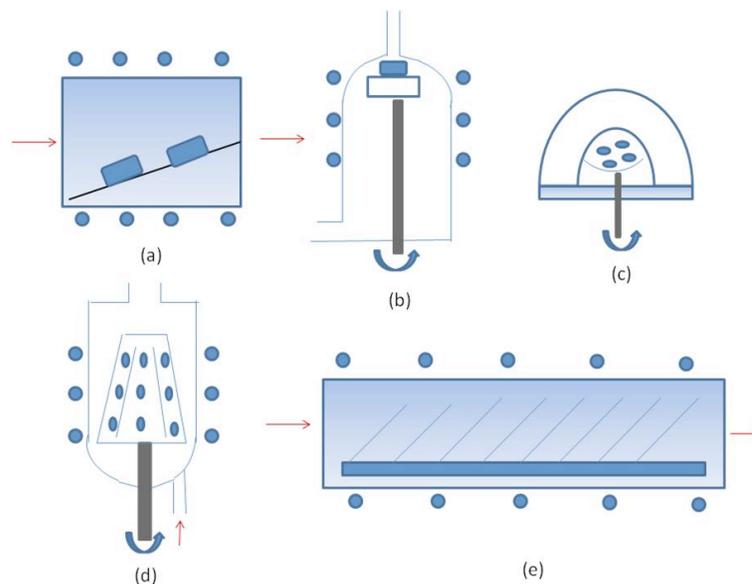


Figura 7. Tipos de reactores CVD. (a) Horizontal, (b) Vertical, (c) Semi-tortilla, (d) de Barril, (e) de Obleas múltiples.

II.1.2 Proceso CVD

Para generar el material sólido estable, es necesario formar especies reactantes gaseosas activas, las cuales son transportadas dentro de la cámara de reacción. Una vez dentro, los gases reactivos sufren reacciones en la fase gaseosa, dando lugar a la formación de especies intermedias, estas especies intermedias reaccionan con los reactantes presentes para la formación de compuestos inestables, que ayudan a transportar a los elementos químicos necesarios a la superficie caliente, dando lugar a la adsorción de los reactivos gaseosos y a las reacciones heterogéneas las cuales se producen en la interfase gas- sólido (superficie caliente) formando el producto sólido estable (Choy, 2003).

II.2 Técnicas de Caracterización

II.2.1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy SEM), es una técnica que se utiliza para observar y caracterizar superficies de materiales orgánicos e inorgánicos proporcionando información morfológica de dicho material (Ishitani y Sato, 2000). El microscopio electrónico de barrido tiene una alta resolución de aproximadamente 100\AA . El diámetro mínimo del haz de electrones para producir una imagen es de tres a cinco nanómetros, lo que limita la resolución definitiva del microscopio electrónico de barrido. El microscopio electrónico de barrido, se basa principalmente en las señales que proporciona la interacción del haz de electrones de alta energía con la muestra.

El haz de electrones es producido en la parte superior del microscopio por medio del calentamiento del filamento metálico. El haz de electrones sigue una línea vertical a través de la columna del microscopio, esta pasa a través de los lentes electromagnéticos los cuales enfocan y direccionan el haz hacia abajo en dirección de la muestra. La incidencia del haz de electrones con la muestra provoca diversas interacciones entre la muestra y el haz, tales como:

1. Electrones retrodispersados
2. Rayos X
3. Cátodoluminiscencia
4. Electrones secundarios
5. Electrones Auger
6. Electrones transmitidos
7. Energía absorbida

Los electrones secundarios y retrodispersados son los modos de operar del microscopio electrónico de barrido. Los electrones secundarios son los electrones arrancados a la propia muestra por la acción del haz incidente, estos electrones tienen una energía menor a 50 eV (Chávez *et al.*, 2001).

Los electrones retrodispersados proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones y su energía es superior a los 50 eV. La intensidad de la señal de los electrones retrodispersados depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad), lo que permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor número atómico se observarán más oscuras que las zonas con mayor número atómico (Chávez *et al.*, 2001). Esta es la aplicación de la señal de los electrones retrodispersados que es recolectada por un detector de electrones retrodispersados proporcionándonos una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico (Lee, 1993). La figura 8 muestra un esquema del microscopio electrónico de barrido.

Espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X

La espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés) es una técnica de microanálisis químico usado en conjunto con la microscopía electrónica de barrido (Joy, 1997). La técnica EDS detecta los rayos X emitidos por la muestra expuesta al haz de electrones de alta energía. La generación de los rayos X característicos son producidos por la interacción inelástica del haz de electrones con los átomos de la muestra en el microscopio electrónico de barrido. Para la explicación de la generación del rayo X característico, hay que recordar el modelo atómico de Bohr, en el cual el núcleo está rodeado por electrones circulando en órbitas electrónicas. Cada átomo tiene su propia distribución de orbitales electrónicos con su valor característico de energía (eso es lo que hace único a cada elemento). Cada órbita electrónica están designadas por las letras K, L, M , a partir de la órbita más cercana al núcleo.

Cada órbita electrónica puede dividirse en suborbitales denominados s, p, d, f y cada electrón en un átomo está identificado por un conjunto de números cuánticos n, l, m, s .

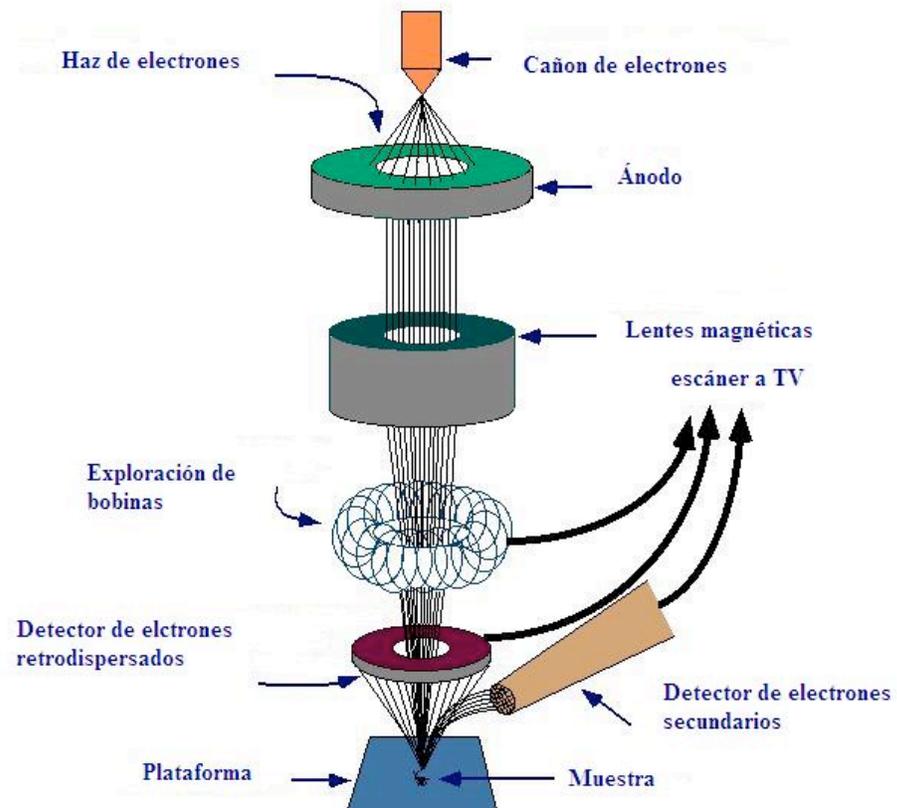


Figura 8. Imagen del microscopio electrónico de barrido.

Los electrones en la órbita K contienen la menor cantidad de energía. Los electrones deben adquirir cantidades crecientes de energía para ocupar las órbitas más alejadas del núcleo. Por consiguiente los electrones que se encuentran en el orbital K tienen la menor cantidad de energía por estar más cercanos al núcleo y requieren la mayor cantidad de energía para ser expulsados fuera del átomo.

Supongamos que un haz de electrones de alta energía, ya sean electrones secundarios o retrodispersados chocan contra un electrón de una capa interna (modelo de Böhr), entonces el electrón es expulsado fuera del átomo. El átomo queda en un estado excitado o ionizado, pero el átomo tenderá a regresar a su estado basal. Un electrón de un nivel energético superior llenará el hueco, que dejó el electrón interno y al hacer esto libera energía en forma de un fotón de rayos-X. La energía liberada es característica de los orbitales involucrados y por lo tanto del tipo de átomo. Esta energía es detectada por el detector de energía dispersiva EDS, el cual permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas (Lee, 1993).

II.2.2 Difracción de rayos-X (DRX)

Cuando hablamos de un material estructurado o nanoestructurado forzosamente hacemos referencia a su cristalinidad ya que esta propiedad es la condicionante para que el material sea objeto de estudio. Los materiales estructurados hacen posible la obtención de propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, electrónicas, magnéticas y químicas bien definidas, generando así una gran gama de aplicaciones tecnológicas. Como consecuencia, la ciencia de materiales es el campo científico más emergente de las últimas décadas. De esta manera se entiende la importancia de la cristalografía cuyo papel es indispensable en el desarrollo de esta rama de la ciencia.

Cristal y celdas unitarias

Un cristal es un arreglo periódico y regular de un motivo que se extiende a lo largo de los tres ejes dimensionales. Llámese motivo a una molécula, un átomo, un conjunto de átomos o un conjunto de iones. Una celda unitaria es la unidad cristalográfica más simple que se repite en el espacio y que es capaz de generar toda la estructura cristalina de un cristal. Esta definida por los ejes de traslación: a , b y c y los tres ángulos α , β y γ . Por ejemplo la celda cúbica del NaCl tiene sus ejes traslacionales iguales, es decir, $a = b = c$ y sus ángulos también, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. En el origen de cada celda hay un punto de red. Una celda unitaria es primitiva si y solo si contiene un solo motivo en su interior.

Planos cristalinos

Para entender mejor lo que es un plano cristalino lo definiremos en términos de dos dimensiones. Un conjunto de planos de red debe ser paralelo e igualmente espaciado y cada punto de red debe caer en alguno de los planos de este conjunto (Sands, 1988). Los planos cortan los ejes de la celda en partes fraccionales: $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, \dots , $\frac{1}{n}$, etc. Ver figura 9

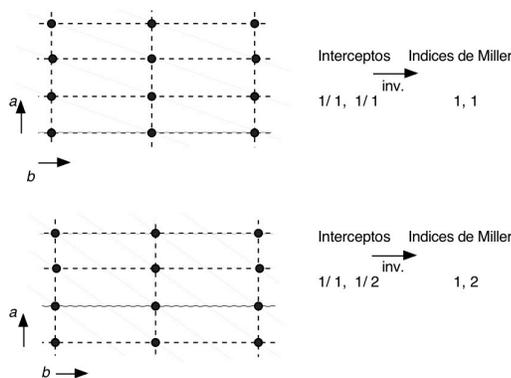


Figura 9. Índices de Miller para una red bidimensional.

Las reciprocas de los interceptos nos dan los índices de Miller. En las tres dimensiones, cada plano está identificado con los tres índices: h , k , l . Para indexar un plano podemos seguir las siguientes cuatro reglas sencillas:

1. Encontrar las intersecciones del plano con los ejes
2. Tomar las inversas
3. Encontrar la expresión mínima (entera)
4. Poner los números en h, k, l .

El espaciamiento entre planos adyacentes (pertenecientes al mismo h, k, l .) se designa como d_{hkl} . En la figura 10 podemos apreciar un par de ejemplos de este espaciamiento.

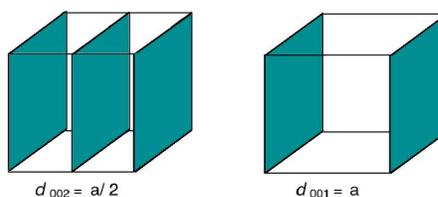


Figura 10. Índices de Miller en el caso tridimensional .

Ecuación de Bragg

La difracción de los rayos X en un cristal se puede describir en términos de la reflexión de un conjunto de planos de red. Figura 11.

Esta fue la manera en que lo visualizó Bragg. La radiación incide con un ángulo θ , dicha radiación va penetrando y va siendo reflejada a lo largo de varios planos cristalográficos paralelos entre si. Durante este proceso la porción de radiación que penetra los planos más profundos, recorre una distancia adicional que en la figura llamamos "x", esta distancia x es igual a la distancia interplanar d , multiplicada por el seno de θ . Para que la suma de la radiación reflejada sea constructiva, es decir se sume y no se anule, la distancia $2x$, adicional debe ser igual a un múltiplo de la longitud de onda (λ) de la radiación, por lo que tenemos que, $2x = 2d \text{ Sen } \theta$, y por lo tanto:

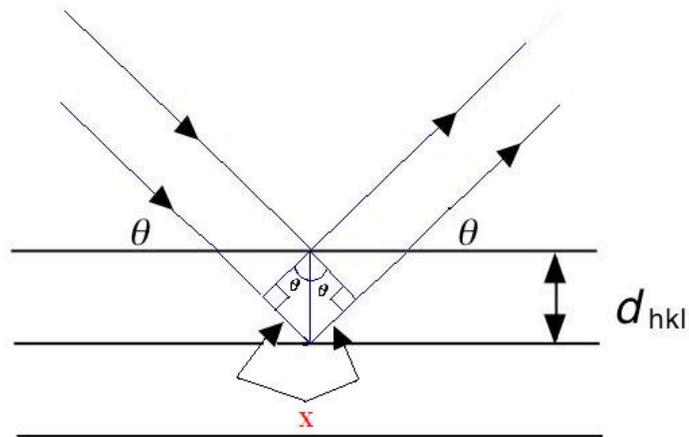


Figura 11. Reflección de Bragg para planos con espaciamiento d_{hkl}

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad (1)$$

que es la conocida ecuación de Bragg, y nos da el criterio para que la difracción se efectúe. La derivación de esta ecuación esta dada en este trabajo de manera muy simplificada pero el resultado es riguroso y se puede aplicar a cualquier cristal de cualquier simetría.

Sistemas Cristalinos

Si determináramos la manera de acomodar esferas en el espacio, de tal modo que hiciéramos arreglos de esferas de todas las distintas maneras posibles para llenar un espacio, encontraríamos que hay siete formas básicas de celdas unitarias que se llaman los siete sistemas cristalinos de los cuales podremos observar sus características en la tabla II.

Para nuestro caso particular, el sistema hexagonal es el que define al GaN. Las ecuaciones particulares que sirven para calcular la distancia interplanar y el angulo interplanar estan dadas en las ecuaciones 2 y 3 respectivamente.

Tabla II. Los siete sistemas cristalinos.

Sistema Cristalino	Parámetro de Red
Triclínico	$a \neq b \neq c ; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	$a \neq b \neq c ; \alpha = \gamma = 90^\circ ; \beta \neq 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboedra	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
Cúbica	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + k_1 h_2) + \frac{3a^2}{4c^2} l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3a^2}{4c^2} l_1^2) (h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3a^2}{4c^2} l_2^2)}} \quad (3)$$

Existe una base de datos de patrones de difracción de diferentes fases (Wong-Ng *et al.*, 2001) la cual es usada como referencia para la determinación de los parámetros de red en programas de refinamiento de fases. Usualmente para encontrar nuevos parámetros de red de una fase cristalina se determinan mediante el uso del difractor de monocristal, aunque a últimas fechas y gracias al desarrollo de software y mejores equipos de cómputo y experimentación, se han resuelto estructuras a partir de patrones de difracción de polvos, (Dinnebier, 2000b,a).

II.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), es usado para analizar la morfología, estructura cristalina e incluso la composición química de un material. Su funcionamiento se basa en hacer pasar un haz de electrones a través de una muestra muy delgada de material la cual interactúa con el haz de electrones

mientras estos pasan. De esta manera se forma una imagen como consecuencia de la interacción de los electrones con la materia al atravesar la muestra.

Esta imagen es magnificada y enfocada en un dispositivo de imagen ya sea una pantalla fluorescente, o una película fotográfica, entre otros para su posterior análisis. En la figura 12 podemos apreciar las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión, los electrones que se generan son acelerados a voltajes de entre 100 y 1000 KV, dependiendo del aparato, y enfocados hacia la muestra mediante las lentes. Las lentes del objetivo localizadas justo abajo de la muestra colectan y enfocan el patrón de difracción. Ciertas aperturas detrás del plano focal controlan la cantidad de información del patrón de difracción que contribuirá para la formación de la imagen. De hecho esta información es la que hace que se obtenga el detalle fino de las imágenes de alta resolución. Las lentes de proyección controlan la magnificación de la imagen final. Controlando la configuración de esas lentes obtenemos ya sea el patrón de difracción o la imagen.

A partir de las imágenes de alta resolución podemos medir los espaciamientos planares que se observan y compararlos con los valores que existen en la literatura. De los patrones de difracción también se puede obtener la distancia entre planos, pero esta, viene representada de manera inversa. Cada punto del patrón de difracción representa un plano y uno de ellos puede ser tomado arbitrariamente como el origen; de ahí la distancia hacia otro punto, representa la distancia interplanar de manera inversa, de modo que una distancia corta entre planos es grande en el patrón de difracción y una distancia grande interplanar es corta en el patrón de difracción. (Newbury y Williams, 2000; Chávez *et al.*, 2001).

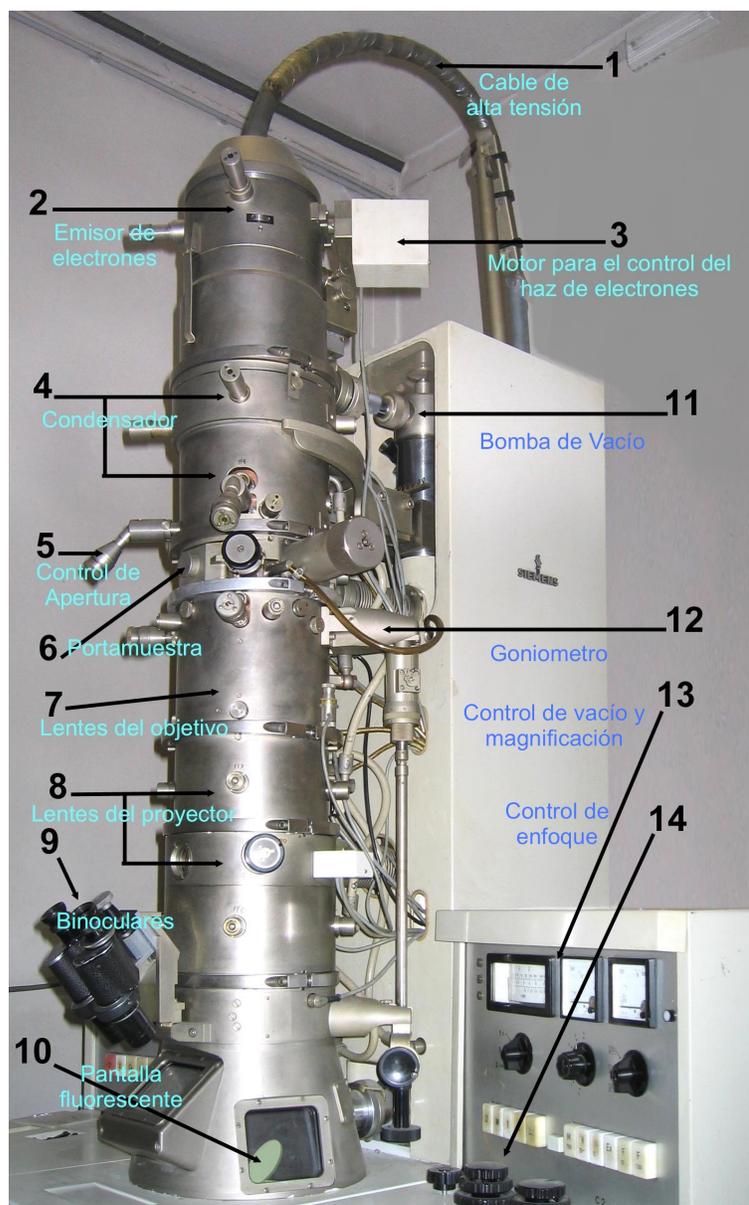


Figura 12. Partes principales de un microscopio electrónico de transmisión.

Capítulo III

MÉTODOLOGÍA EXPERIMENTAL

III.1 Materiales y Equipo

III.1.1 Materiales

- Galio metálico.
- Amoniacó gas.
- Oro.
- Cloruro de Amonio.
- Obleas de Zafiro.
- Obleas de Cuarzo.

III.1.2 Equipo

- SEM JSM-5300.
Sonda para EDS Thermo Noran 4473-B.
- Evaporadora de alto vacío Jeol JEE400
- TEM Jeol 2010 con filamento de LaB₆.
- DRX Philips Xpert.
- Reactor Tubular 1500°C.
- Tubo Cuarzo 2 pulgadas diámetro nominal.

III.2 Metodología

La metodología se divide en 6 etapas principales las cuales se mencionan a continuación:

1. Limpieza de los substratos de cuarzo y zafiro.
2. Crecimiento *in-situ* de nanopartículas de oro.
3. Depósito de nanopartículas de oro comercial.
4. Etiquetado de las muestras estudiadas.
5. Proceso CVD para la formación del material sólido estable.
6. Condiciones óptimas de crecimiento para las varillas de GaN.

III.3 Limpieza de los substratos de cuarzo y zafiro.

La limpieza de los substratos de zafiro y cuarzo se llevó a cabo de la siguiente manera:

- Se sumergen en una solución de ácido isopropílico durante cinco minutos.
- Se sacan los substratos de esa solución y se sumergen en otra solución de acetona durante otros cinco minutos.
- Por último los substratos se secan utilizando una pistola de aire comprimido.

III.4 Crecimiento *in-situ* de nanopartículas de oro.

Para el crecimiento de nanopartículas de oro sobre los substratos de zafiro y cuarzo se les depositó una película de oro con la ayuda de una evaporadora térmica. El principio básico de la evaporadora térmica consiste en calentar un filamento de tungsteno (W) que es el medio calentante para evaporar el filamento de oro aplicando una corriente eléctrica, al ser calentado el filamento de oro ocurre el fenómeno de sublimación, esto

es, que el oro en estado sólido se convierte en estado gaseoso, una vez transformado el oro en estado gaseoso este se deposita en una superficie más fría hasta así formar una película sobre la superficie del sustrato

Una vez depositada la película de oro sobre el sustrato, dicho sustrato es introducido en un reactor CVD en donde se le aplica un flujo de 180 ml/min de NH_3 y una temperatura de 950°C durante 5 minutos.

Cuando el sustrato se calienta a dicha temperatura la película de oro pasa de estado sólido a líquido, una vez en estado líquido el oro comienza a aglomerarse para formar islas de oro que una vez enfriado permanecen de esa manera.

III.5 Depósito de nanopartículas de oro comercial.

Este método consiste en colocar nanopartículas de oro comercial de un diámetro promedio de 10 nm sobre un sustrato (ya sea de zafiro o cuarzo) con la ayuda de una pipeta. El sustrato es colocado en una placa a una temperatura de aproximadamente 100°C y se le dejan caer gotas de la solución que contienen las nanopartículas de oro, esto con el objetivo de secar las gotas de oro sobre la superficie del sustrato, ver figura 13.

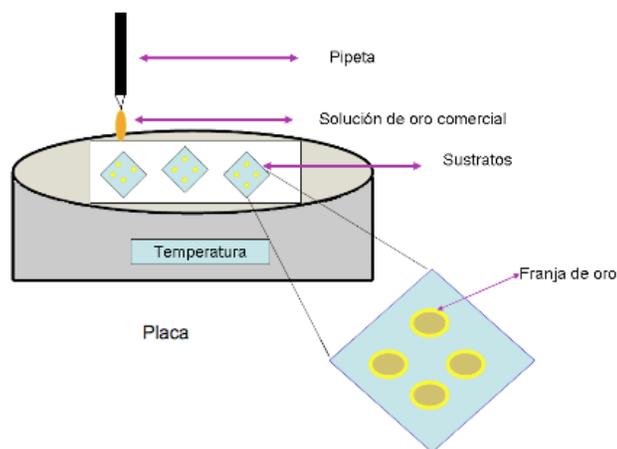


Figura 13. Esquema representativo de la colocación de las nanopartículas de oro comercial (10nm) sobre los sustratos.

III.6 Etiquetado de las muestras estudiadas

Para ser identificadas todas las muestras de este trabajo, se les asignó una etiqueta a cada una. Todas las muestras estudiadas van a empezar con las letras VGaN que significa varillas de nitruro de galio, la terminación va a depender del sustrato utilizado, esto es, si una muestra tiene como base al sustrato de cuarzo su terminación va a estar en el intervalo de los números 000 a los 099 y si la base es el sustrato de zafiro su terminación va a estar en el intervalo de los números 100 a 199.

III.7 Crecimiento de las varillas de GaN utilizando la técnica CVD.

Para el crecimiento de las varillas de GaN se utilizó la técnica de depósito por vapores químicos (por sus siglas en inglés, CVD), la cual consiste en formar un material sólido estable sobre una superficie sólida. En este trabajo se utilizaron los siguientes reactivos:

- $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$
- $\text{NH}_3_{(g)}$
- $\text{Ga}_{(s)}$

El proceso de formación del material sólido estable se presenta a continuación en forma esquemática (fig. 14).

A continuación se describen en qué consisten los incisos presentes en el esquema para la formación de las varillas de GaN.

- a) Formación de especies gaseosas activas: Se utilizó $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ como precursor del cloro para transportar al galio hacia el sustrato, así que primero el $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ tuvo que pasar de estado sólido a estado gaseoso, este cambio de estado ocurre cuando el cloruro de amonio se encuentra en una temperatura de 340°C (Jinhua

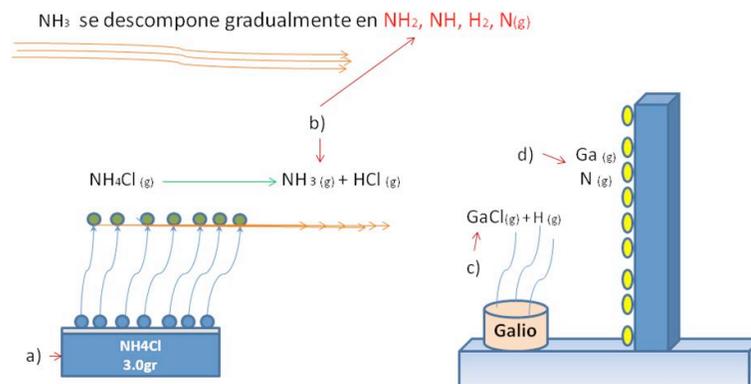


Figura 14. Proceso de formación del material sólido estable.

et al., 2008) el cual comienza a descomponerse en $\text{NH}_3 \text{(g)}$ y HCl (g) las cuales corresponden a las especies gaseosas activas.

- b) Transporte de las especies gaseosa activas dentro de la cámara de reacción: Esto se logra con la inyección de NH_3 como gas de arrastre el cual se va descomponiéndose gradualmente en NH_2 , NH , H_2 , N(g) cuando la temperatura alcanza los 850°C (Garcia *et al.*, 2008) .
- c) Formación de especies intermedias inestables: Una vez que las especies gaseosas activas son transportadas dentro de la cámara de reacción, estas sufren reacciones en la fase gaseosa tales como el cloro que viene del HCl levanta al galio para dar lugar al GaCl el cual corresponde a la formación de especies intermedias inestables, las cuales ayudan a transportar a los elementos químicos necesarios a la superficie caliente del substrato. El nitrógeno gas viene de la descomposición del amoníaco.
- d) Adsorción de los reactivos gaseosos y las reacciones heterogéneas que ocurren en la interfase gas-sólido, dando lugar a la formación del material sólido estable. (Choy, 2003).

III.8 Condiciones óptimas de crecimiento para las varillas de GaN.

Ya que se explicó el proceso de formación del material sólido estable a continuación se describen las condiciones óptimas de crecimiento dentro del reactor CVD

1. Primero las muestras son colocadas dentro del reactor CVD.
2. A una distancia de aproximadamente 0.5 cm de la muestra se coloca un recipiente con 0.4 gramos de galio metálico.
3. A una distancia de aproximadamente 10 a 11 cm del galio metálico se coloca otro recipiente con 3.00 gramos de cloruro de amonio $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$.
4. Se le inyecta al reactor CVD un flujo de amoniaco de 180 ml/min.
5. El reactor CVD fue programado para mantener una temperatura de 950°C en la muestra durante los tiempos utilizados los cuales fueron de 10, 20 y 60 minutos.

En la figura 15 encontramos de manera esquemática el acomodo dentro del reactor CVD de la muestra y los reactivos así como la temperatura y las distancias encontradas de la muestra con el galio y el amoniaco .

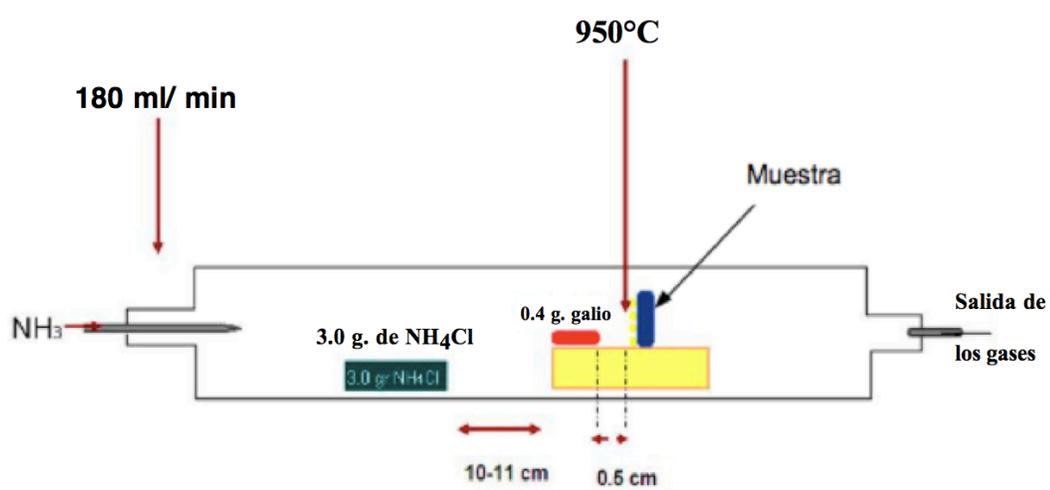


Figura 15. Imagen del reactor CVD con las condiciones óptimas de crecimiento para las varillas de GaN.

Capítulo IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación presentamos los resultados obtenidos en la presente tesis. Debido a que la cantidad de resultados es considerable, deseamos primero mostrar de forma esquemática todo lo que involucran los resultados, para tener un orden en la presentación de estos. En primer lugar se usarón dos substratos, zafiro y cuarzo los cuales soportan nanoparticulas de oro, las cuales fueron crecidas mediante dos formas, *in-situ* o sembradas de una solución comercial. Los primeros resultados se muestran después de un tiempo de reactor de 60 minutos transcurridos. Enseguida se presentan los resultados de este mismo cuadro pero a 10 minutos y 20 minutos de tiempo transcurrido, como se ve en la figura 16

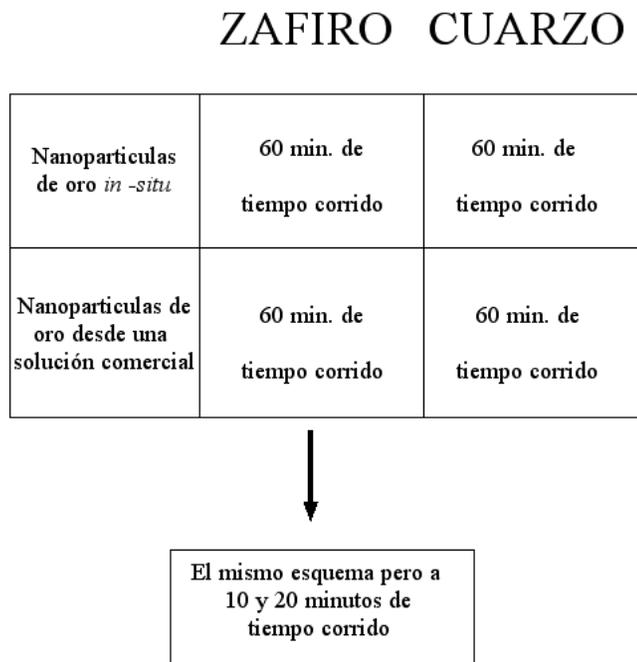


Figura 16. Esquema de la primera parte de los resultados

Finalmente se presenta una comparación del crecimiento de nanovarillas en zafiro a partir de nanopartículas de oro crecidas *in-situ* obtenidas de películas de oro de 50 y 100 nm. de grosor.

IV.1 Formación de nanopartículas de oro sobre los substratos de cuarzo y zafiro mediante dos métodos.

El crecimiento de partículas de oro sobre zafiro y cuarzo se llevó a cabo utilizando los métodos:

1. Crecimiento *in-situ* de nanopartículas de oro
2. Depósito de nanopartículas de oro comercial.

IV.1.1 Crecimiento *in-situ* de nanopartículas de oro.

A continuación incluimos las fotografías en las figuras, 17 y 18 obtenidas mediante el SEM de las nanopartículas de oro formadas sobre los substratos de zafiro y cuarzo respectivamente

Como se puede observar en las micrografías, las nanopartículas tienen forma esférica y muestran una distribución más regular en el zafiro en comparación al cuarzo aunque no es completamente determinante ya que la micrografía muestra una porción de la población total de partículas, pero si nos da un indicio que se puede tomar desde el punto de vista estadístico. Se midió el diámetro de las nanopartículas y el promedio se reporta en la tabla III. El grosor original de la película de oro era de 100 nm.

En las figuras 19 y 20 se muestran los análisis de dispersión de energía de rayos X (EDS) de las muestras de zafiro y cuarzo respectivamente. Mediante este análisis podemos observar los elementos químicos que forman la muestra. Como se puede

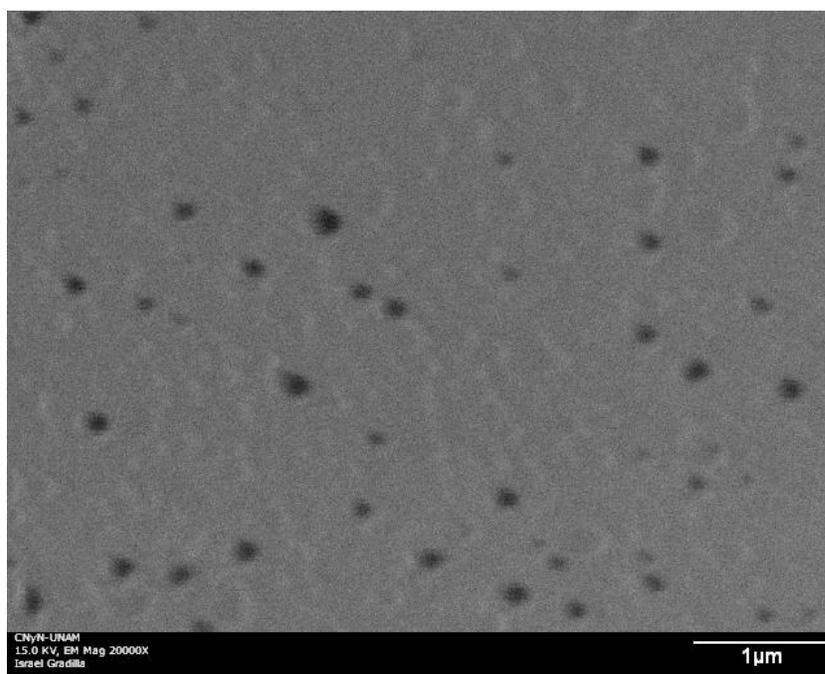


Figura 17. Imagen de SEM de las nanopartículas de oro sobre un substrato de zafiro (VGaN102).

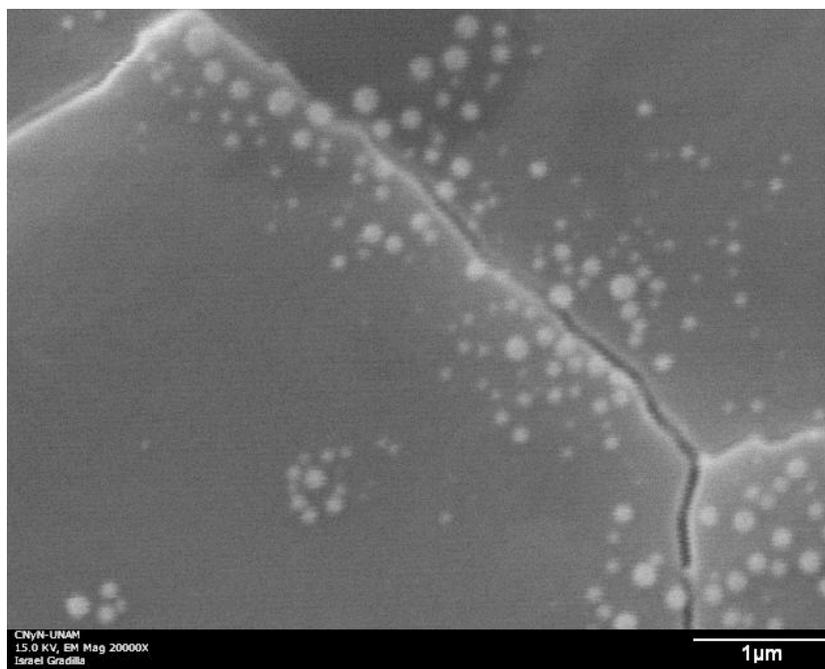


Figura 18. Imagen de SEM de las nanopartículas de oro sobre un substrato de cuarzo (VGaN002).

Tabla III. Diámetros de las nanopartículas de las muestras VGaN102 y VGaN002.

Muestra	Substratos	Diámetro de las nanopartículas	Grosor de la película de oro
VGaN102	Zafiro	promedio 144.32 nm	100 nm
VGaN002	Cuarzo	promedio 175.99 nm	100 nm

constatar en la muestra de zafiro solo encontramos, oxígeno, aluminio y oro, mientras que en la de cuarzo, solo se encontro, oxígeno, silicio y oro.

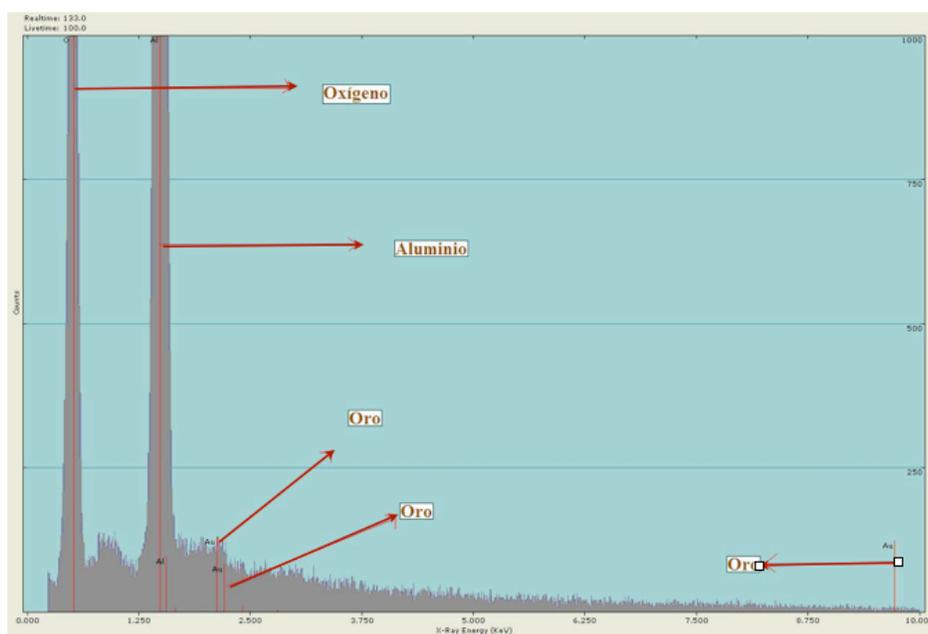


Figura 19. Imagen de EDS de la muestra VGaN102. Substrato de zafiro.

IV.1.2 Deposito de nanopartículas de oro comercial

Las nanopartículas de oro provenientes de una solución comercial tienen un diámetro promedio de 10 nm. y no se cuenta con micrografías de ellas, aunque sabemos que se depositaron ya que se obtuvieron nanovarillas de GaN desde los substratos donde se depositaron estas nanopartículas.

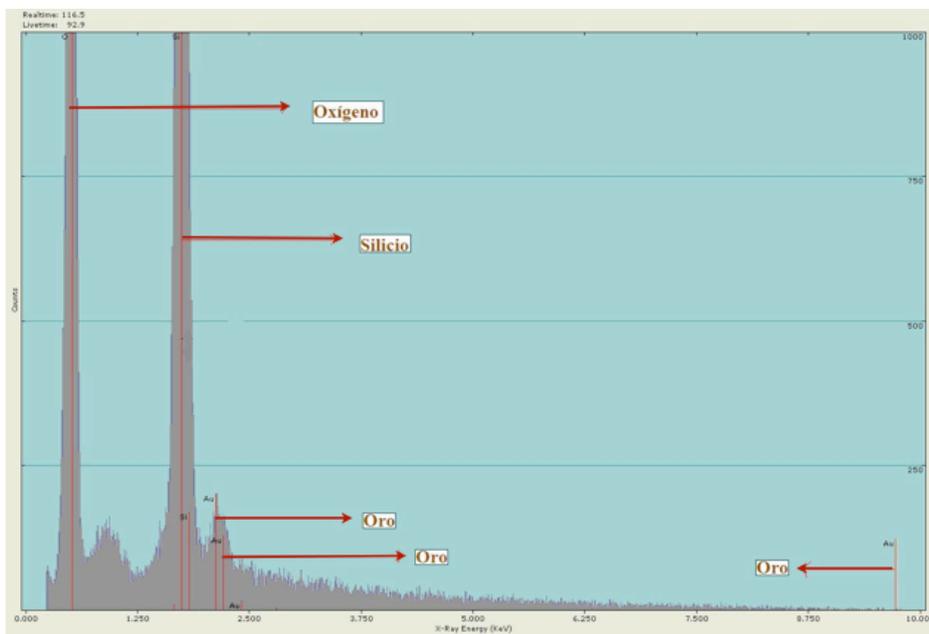


Figura 20. Imagen de EDS de la muestra VGaN002. Substrato de cuarzo.

Discusión

Con las imágenes obtenidas lo que podemos afirmar es que el resultado de la formación de nanopartículas de oro desde una película de 100 nm, es muy parecida en ambos substratos de zafiro y cuarzo. Sin embargo de la muestra tomada y haciendo pruebas estadísticas se puede decir con una certeza alta que si hay diferencia de tamaños de partícula según el substrato. En el cuarzo la nanopartícula de oro es más grande en promedio pero tiene una distribución más amplia que en el zafiro. El análisis de EDS no muestra contaminación alguna, por lo que podemos afirmar que el procedimiento de lavado de los substratos se cuidó a detalle y es muy adecuado.

IV.2 Formación de varillas de GaN sobre los substratos de zafiro y cuarzo a los 60 minutos de tiempo transcurrido.

Una vez conocida la morfología de las nanopartículas de oro, procederemos a estudiar como crecieron las nanovarillas de GaN en cada uno de los casos realizados.

IV.2.1 Obtención de nanovarillas de GaN a partir de nanopartículas de oro que se crecieron *in-situ*

Resultados de SEM

Mediante SEM, se obtuvieron micrografías tanto de las nanovarillas crecidas en el substrato de zafiro (fig. 21), como en el de cuarzo, (fig. 22). A simple vista se aprecian las formaciones alargadas de las nanovarillas y también se nota con más claridad en la muestra de zafiro, como se ve la nanovarilla unida a una esferita en un extremo. En el caso del cuarzo también se logra apreciar esto, solo que la micrografía obtenida muestra una gran población de varillas que dificulta la observación. En ambos casos es fácil determinar el ancho de la nanovarilla, pero su largo es más bien un estimado debido a que es difícil ver en donde termina cada varilla.

Las características morfológicas de ambas muestras se describen en la tabla V. Para la longitud de las nanovarillas en la parte del cuarzo, nos fue prácticamente imposible poder determinarla, debido a la gran densidad de nanovarillas en la imagen ofrecida. En el caso del zafiro, es realmente un estimado, ya que como puede observarse, no se aprecia realmente una nanovarilla de principio a fin.

Resultados de SEM por electrones retrodispersados

Esta técnica nos permite darnos cuenta que el material de la esfera unida a la nanovarilla no es del mismo tipo que la varilla. Debido a que es más luminoso deducimos que posee

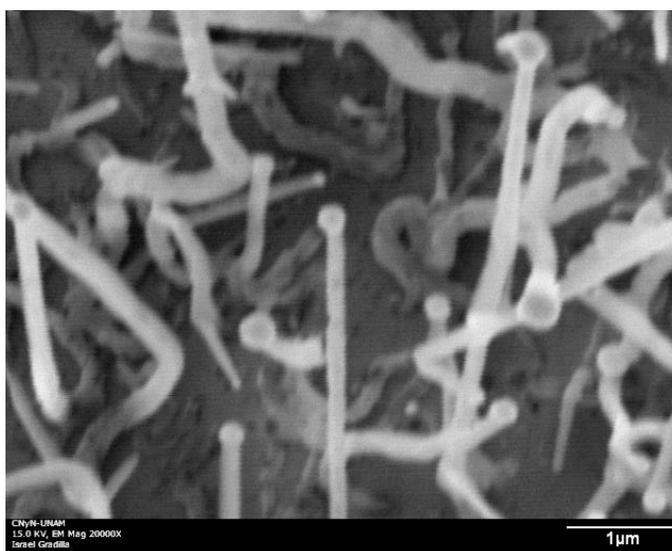


Figura 21. Imagen de SEM de la muestra VGaN118. Substrato de zafiro.

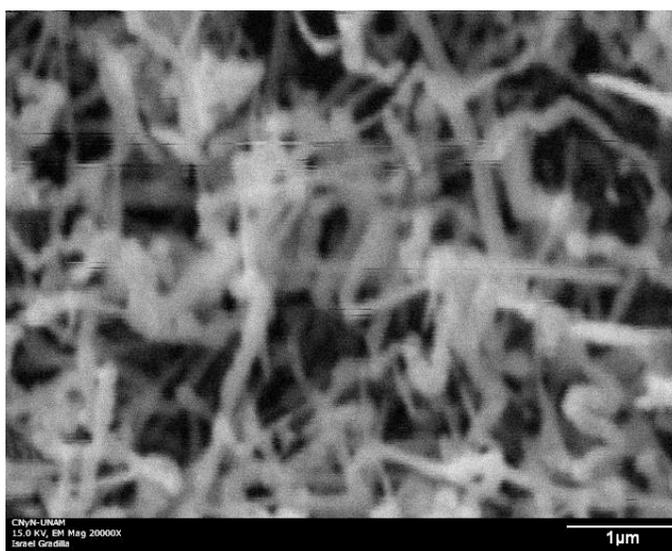


Figura 22. Imagen de SEM de la muestra VGaN036. Substrato de cuarzo.

un número atómico mayor que el resto de la nanovarilla. En este caso podemos afirmar que la esfera esta formada de oro, es decir la nanopartícula que inicia la reacción. Para estas imagenes presentadas, es mucho más facil ver esto en el caso del zafiro (fig. 23) que en el cuarzo (fig. 24).

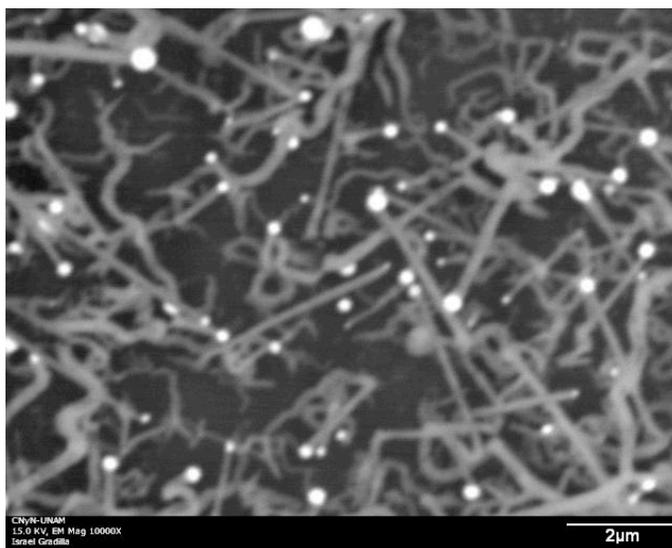


Figura 23. Imagen de SEM por electrones retrodispersados de la muestra VGaN118. Sustrato de zafiro.

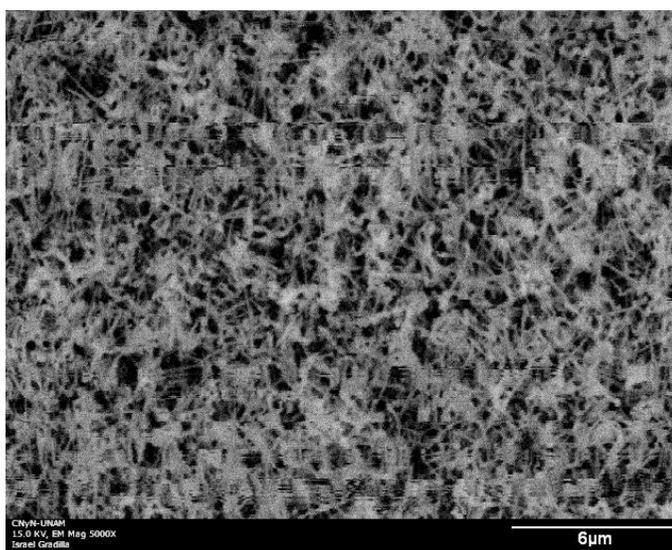


Figura 24. Imagen de SEM por electrones retrodispersados de la muestra VGaN036. Sustrato de cuarzo.

Resultados de difracción de rayos-X

En el difractograma de rayos-X (fig. 25), podemos apreciar que el sustrato de zafiro es cristalino. También se nota una reflexión del oro y se le asignaron siete reflexiones al GaN. Observando estas reflexiones del GaN, se supone que la tercera que se le asigna a la cara (101), debiera ser la de mayor intensidad. Sin embargo la de mayor intensidad en este difractograma es la (002). Esto nos da idea de que esta reflexión es la que contribuye mayoritariamente y nos sugiere una orientación preferencial que se da en nanoestructuras alargadas como nanoalambres y nanovarillas.

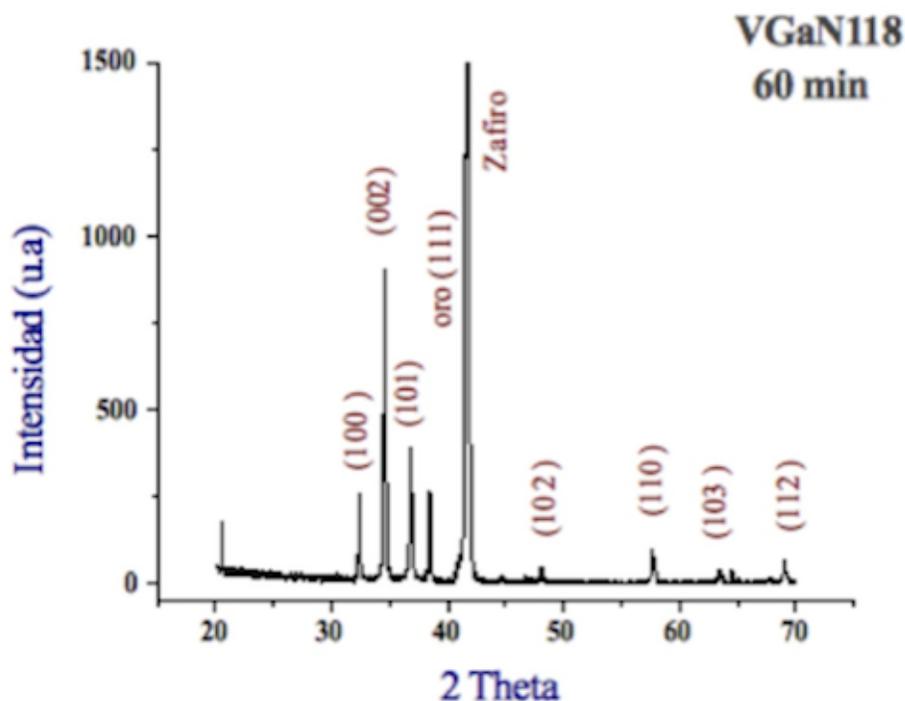


Figura 25. Difractograma de rayos-X de la muestra VGaN118. Substrato zafiro.

Resultados de TEM

El etiquetado de las muestras se verá modificado a partir de esta sección, debido a que existen varias imágenes tomadas de la misma muestra, por lo que se añadirán dos dígitos más a la terminación. Estos dos últimos dígitos representan el número de variantes de imagen de la misma muestra. Por ejemplo si de la muestra VGaN118 hay tres imágenes

distintas, anotaríamos: VGaN118.01, VGaN118.02 y VGaN118.03.

Las micrografías obtenidas del TEM, muestran nanovarillas unidas a partículas de oro las cuales describimos a continuación. En la figura 26 podemos apreciar una nanovarilla muy bien definida con un ancho de aproximadamente de 66 nm, unida a una nanopartícula de oro que presenta una forma hexagonal y que es de mayor tamaño que el diametro de la nanovarilla que generó.

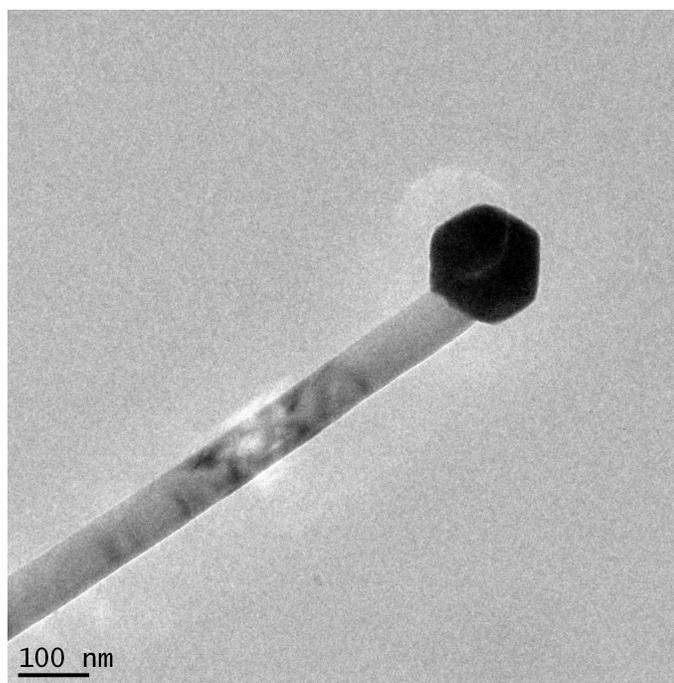


Figura 26. Imagen de TEM de la muestra VGaN118.01 mostrando una varilla con una partícula de oro de forma hexagonal.

Si tomamos como hexágono a la parte de la nanopartícula que se puede ver, tenemos que de diámetro presenta, 164.8 nm. y de la parte menor presenta 152.8 nm. Esto representa aproximadamente una relación de grosor cumulo/nanovarilla de 2.39. Tomando en consideración estos datos se tomó un promedio y se reporta en la tabla VI.

Para cada imagen se tratará de leer datos útiles que se escribirán en la tabla correspondiente si es necesario. En este caso se tomaron el valor del doble del radio que circunscribe al hexágono y también el doble del apotema del hexágono, para de ésta

manera obtener un diámetro promedio de partícula y así hacer las comparaciones.

Ahora bien en la imagen de la figura 27 tenemos una situación distinta, ya que encontramos que la relación de grosor: cumulo/nanovarilla es de 1.19, lo que representa algo muy próximo a la unidad, que indicaría un grosor igual para la varilla y el cúmulo.

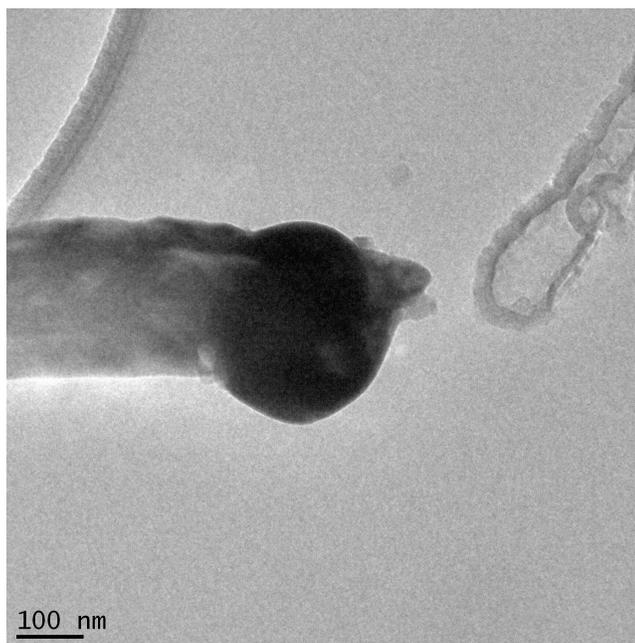


Figura 27. Imagen de TEM de la muestra VGaN118.02 mostrando una varilla con una partícula de oro circular.

Debido a que la forma de la partícula no es redonda perfecta siempre en cada cálculo se toman en cuenta dos diámetros, uno mayor y uno menor y a partir del promedio de ambos se hacen las relaciones de magnitud. Los datos los podemos apreciar ahora en la tabla VI.

Finalmente de la misma muestra, la imagen de la figura 28, se pueden distinguir dos varillas, una delgada y otra gruesa. Para la varilla delgada la relación de grosor: cumulo/nanovarilla es de 0.824 y para la varilla gruesa la relación de grosor: cumulo/nanovarilla es de 0.970. Es decir aquí encontramos que la varilla es de mayor grosor. Para ver los datos numéricos se pueden leer en la tabla VI

Estas micrografías fueron tomadas de la misma muestra, es decir, todas tienen el mismo tiempo de reacción, y sin embargo como vimos no hay solamente un crecimiento

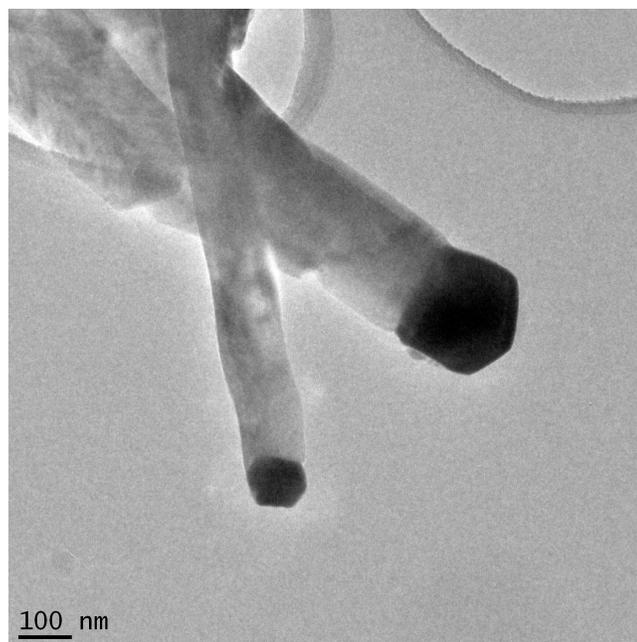


Figura 28. Imagen de TEM de la muestra VGaN118.03 mostrando dos varillas de diferentes diámetros.

de varilla igual al grosor del cúmulo, ni más grande, ni menor en las nanovarillas sino que se presentan los tres casos a la vez. Podemos decir que el crecimiento no sigue esa regla uniforme que algunos autores proponen (Lee *et al.*, 2004; Bertness *et al.*, 2007; Duan y Lieber, 2000).

Esto es algo que debemos de resaltar y señalar que en el caso del zafiro a 60 minutos de tiempo transcurrido las nanovarillas presentan un crecimiento regular pero el grosor de ellas no está ligado de forma directa al grosor del cúmulo que las generó.

Resultados de TEM de alta resolución

Las micrografías obtenidas mediante TEM, nos permiten medir el espaciado interplanar que se pueda observar en la muestra. En la figura 29, podemos apreciar la porción de una nanovarilla con un rayado auxiliar. De éste rayado obtenemos los datos que se presentan en la tabla IV.

El promedio de los valores obtenidos del interespaciado nos sugieren que se trata del plano (101), el valor de 2.393 Å, para el espaciado, cae dentro de los valores reportados

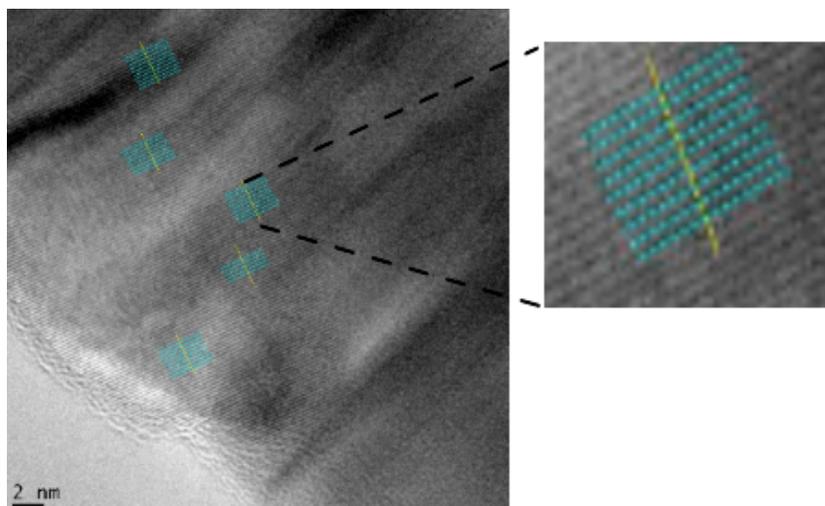


Figura 29. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN118 sustrato de zafiro. en la base de datos JCPDS-ICDD (Wong-Ng *et al.*, 2001).

IV.2.2 Obtención de nanovarillas de GaN a partir de nanopartículas de oro que se crecieron por el método de depósito de nanopartículas de oro comercial

Ahora analizaremos los resultados análogos a la sección anterior pero con nanovarillas crecidas a partir de nanopartículas de oro obtenidas desde una solución comercial.

Primeramente observamos las imágenes del SEM de nanovarillas crecidas en un sustrato de zafiro (fig.30), en donde se pueden observar claramente formaciones alargadas.

La segunda micrografía, que aparece en la figura 31, presenta con mucho más claridad la formación de nanovarillas. Con esto queda clara la presencia de las nanopartículas de oro precursoras del crecimiento de las nanovarillas, algo que había quedado pendiente de aclarar en la primera sección de los resultados.

Las características morfológicas de ambas muestras se describen en la tabla V. En esta tabla podemos constatar que en promedio de las muestras observadas el diámetro de las nanovarillas crecidas en zafiro es ligeramente mayor al de las crecidas en cuarzo.

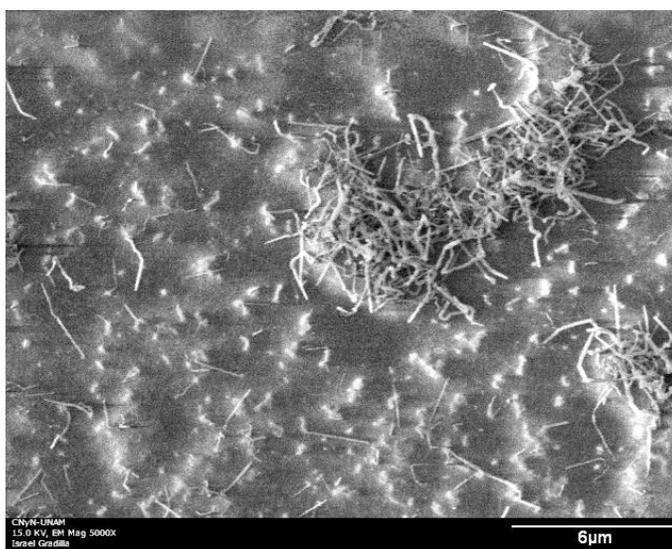


Figura 30. Imagen de SEM de la muestra VGaN127. Substrato zafiro.

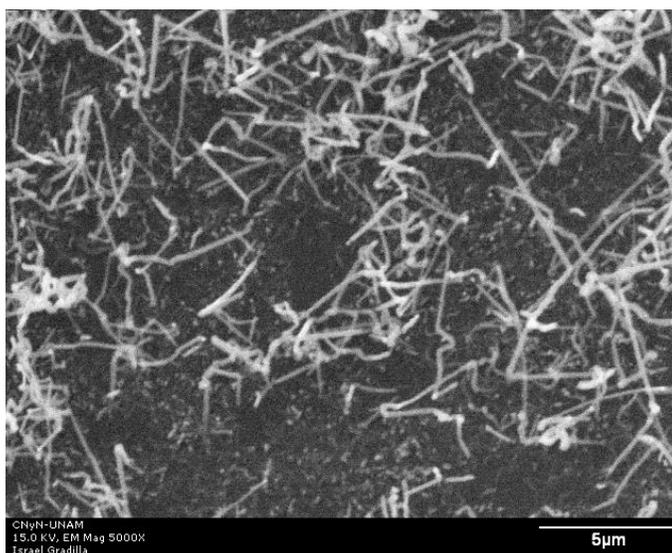


Figura 31. Imagen de SEM de la muestra VGaN032. Substrato cuarzo.

Para la longitud de las nanovarillas como en ocasiones anteriores volvemos a reportar un estimado visual, debido a que es muy difícil encontrar una varilla completa.

Imágenes obtenidas de SEM por electrones retrodispersados

Como en la sección anterior recurrimos a este tipo de imágenes para tratar de ver la parte de oro en la nanovarilla. La imagen de las nanovarillas crecidas en zafiro podemos observarla en la figura 32, y podemos apreciar algunos puntos más brillantes que nos dan idea de la presencia del oro. Para la imagen en la figura 33 la cual es la de sustrato de cuarzo tenemos la presencia de los puntos brillantes con más intensidad. Pareciera que cuando las nanopartículas de oro son sembradas desde una solución comercial, la formación de las nanovarillas es más clara en cuarzo.

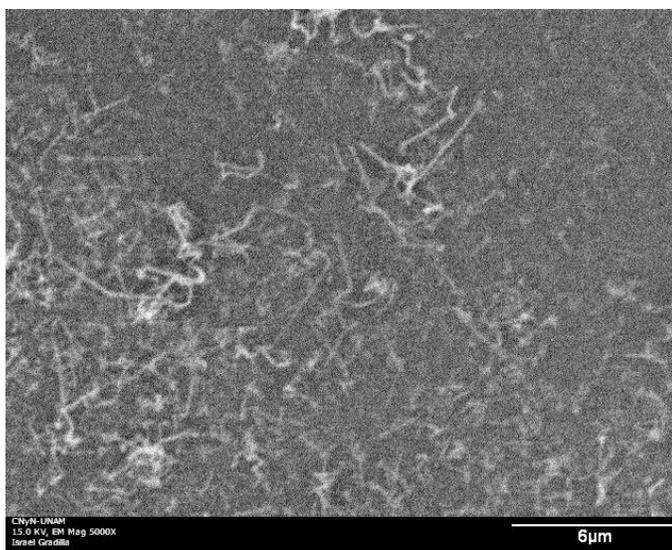


Figura 32. Imagen de SEM por electrones retrodispersados de la muestra VGN127. Substrato zafiro.

Resultados de difracción de rayos-X

A continuación presentamos el difractograma obtenido de la muestra crecida en sustrato de zafiro. Asignamos el plano (002) a esta única reflexión encontrada.

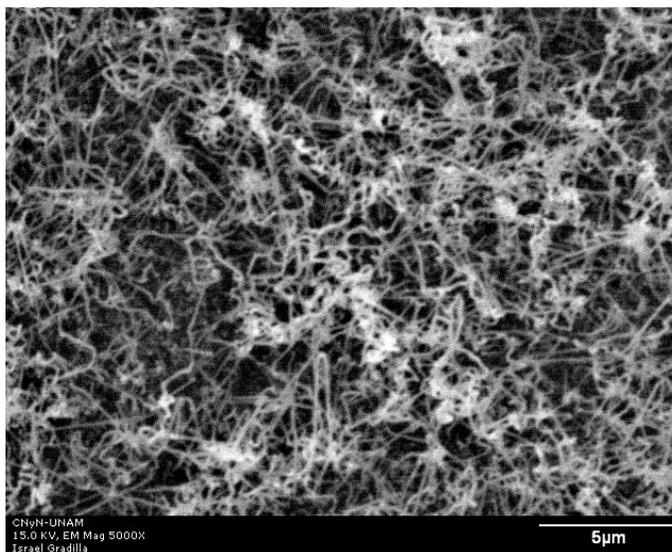


Figura 33. Imagen de SEM por electrones retrodispersados de la muestra VGaN032. Substrato cuarzo.

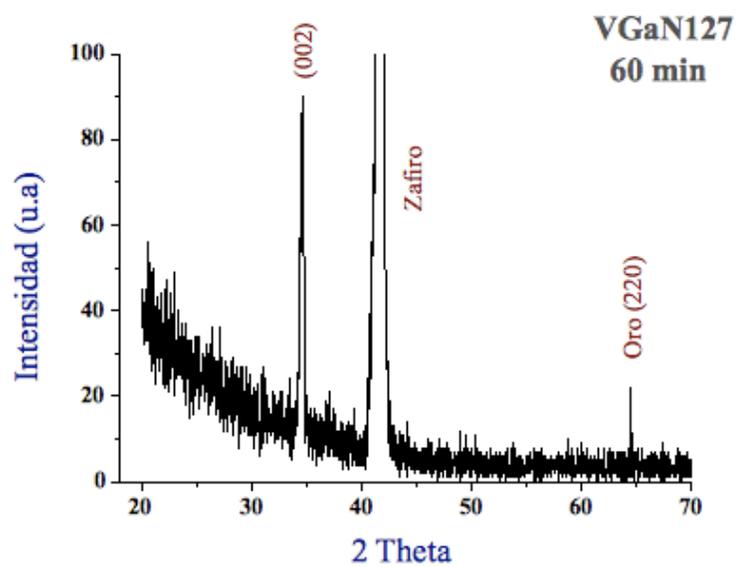


Figura 34. Difractograma de rayos x de la muestra VGaN127.

Resultados de TEM

En la figura 35 podemos apreciar la imagen de una nanovarilla de forma corrugada. Éste tipo de formaciones se dieron en el substrato de zafiro. Para medir su diámetro se tomo la parte lisa y la parte rugosa, teniendo de esta manera dos valores, como lo reportamos en la tabla VI

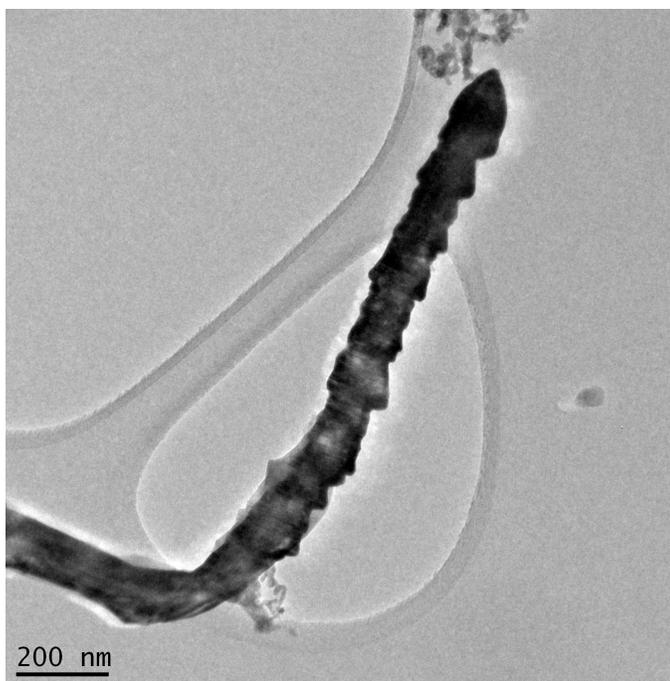


Figura 35. Imagen de TEM de la muestra VGaN127. Substrato zafiro.

En la figura 36, podemos apreciar la imagen de varias nanovarillas crecidas en substrato de cuarzo. Como puede observarse, la forma de las nanovarillas es muy lisa y no presenta forma corrugada como en el caso del zafiro. En principio podemos pensar que esta es otra diferencia por causa del substrato, pero Du *et al.* (2009) encontraron un fenómeno similar al crecer sus nanovarillas y se lo atribuyeron al efecto de la temperatura. En la tabla VI encontramos los diámetros de las nanovarillas que se aprecian en la figura 36. Aquí tampoco se pudo medir la longitud de las nanovarillas.

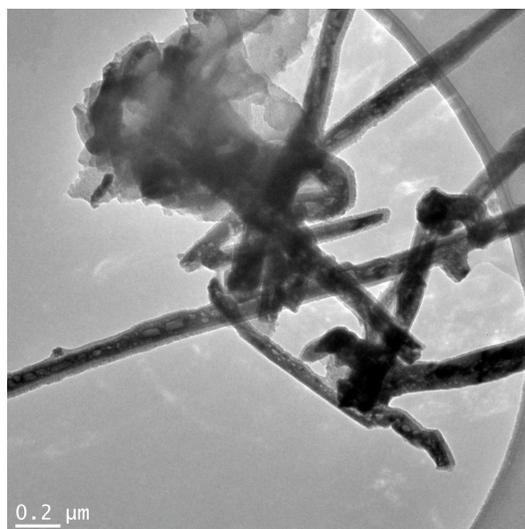


Figura 36. Imagen de TEM de la muestra VGaN032.

Discusión

Como se puede ver claramente en las imágenes ofrecidas hay una diferencia marcada en la forma de las nanovarillas crecidas en zafiro con respecto al cuarzo. De las imágenes que tenemos podemos decir que algunas de las varillas crecidas en el zafiro presentan una superficie rugosa y a veces encorvada. Las nanovarillas crecidas en cuarzo no presentan corrugado, son lisas y bien definidas en su diámetro.

Imágenes obtenidas del TEM de alta resolución

De las imágenes de alta resolución podemos hacer el rayado que nos permitirá hacer las mediciones interplanares y así identificar los planos cristalinos de nuestras muestras. En la figura 37, aparece la imagen de la muestra VGaN127.20 con una magnificación de una parte del rayado. A partir de la información del rayado se calcularon los espacios entre planos y los datos obtenidos se encuentran tabulados en la tabla IV

Ahora en la figura 38 tenemos la imagen de otra muestra de GaN crecida en zafiro. Lo mismo que en la figura 37 anterior, se muestra el rayado y una magnificación adicional. Los datos que se obtienen de la muestra se incluyen en la tabla IV.

La tercera figura 39 nos ofrece otra imagen de GaN crecida en zafiro. Lo mismo

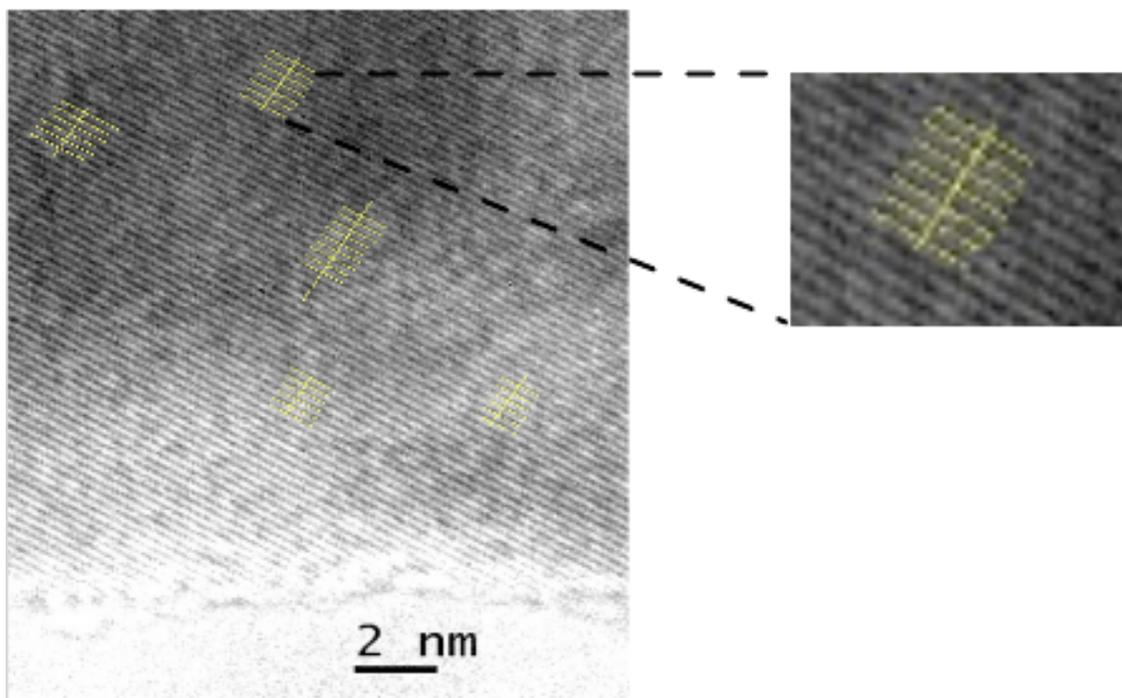


Figura 37. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN127.20. Substrato zafiro.

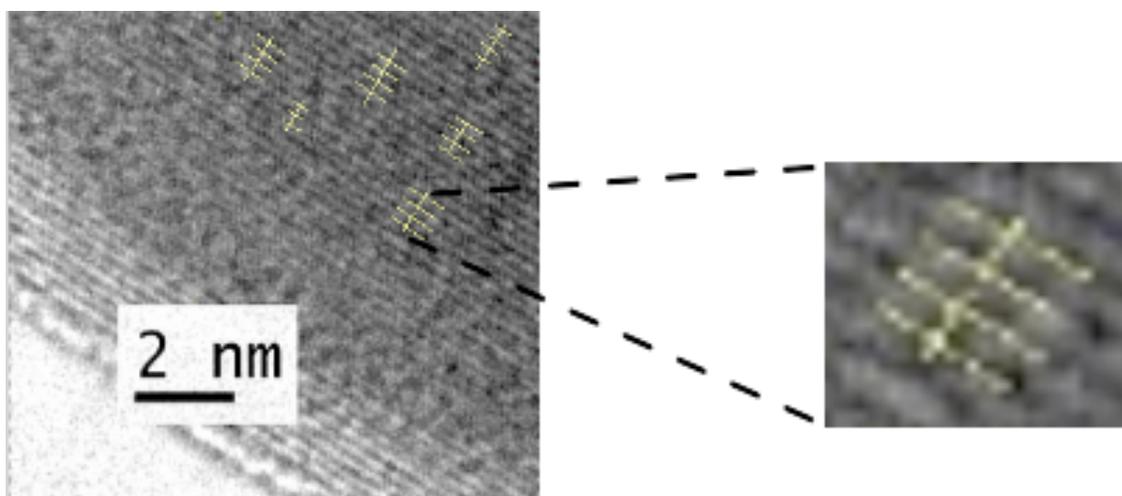


Figura 38. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN127.28.

que en las dos figuras inmediatas anteriores, se muestra el rayado y una magnificación adicional. Los datos que se obtienen de la muestra se incluyen en la tabla IV.

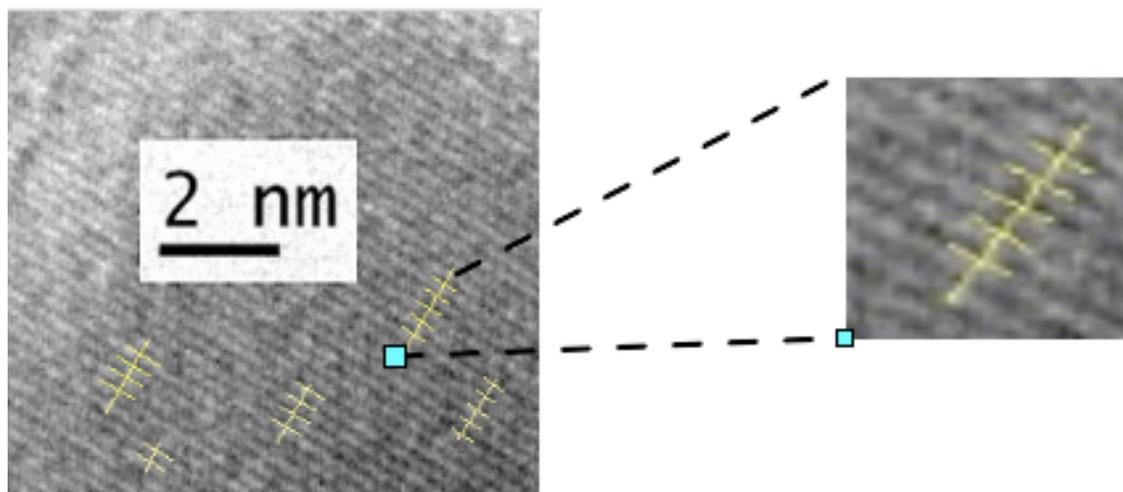


Figura 39. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN127.29.

Ahora para el cuarzo también tenemos imágenes y resultados de espaciamiento para la identificación de los planos que aparecen en la muestra. La primera imagen la podemos observar en la figura 40, y como ya es el estilo de esta tesis, presentamos el rayado auxiliar y una magnificación del mismo para tener una mejor idea del trabajo hecho. Los datos obtenidos desde esta imagen los encontramos tabulados en la tabla IV.

Se presenta una segunda imagen de una muestra de GaN crecido en cuarzo, que podemos ver en la figura 41. Lo mismo que en las anteriores, se puede apreciar el rayado hecho, la magnificación del mismo. Los datos obtenidos se encuentran en la tabla IV.

Discusión

Los datos obtenidos a partir del rayado de las imágenes de alta resolución del TEM para las muestras de nanovarillas crecidas en soportes de zafiro y cuarzo a partir de partículas de oro sembradas desde una solución comercial, caen dentro del intervalo de los reportados en la literatura. Cabe mencionar algo significativo, en todos los casos

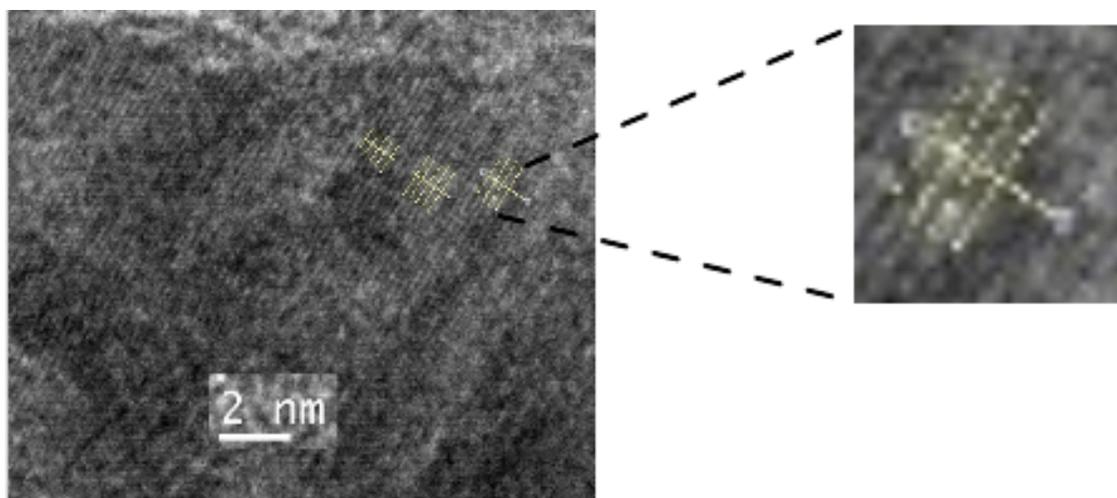


Figura 40. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN032.10.

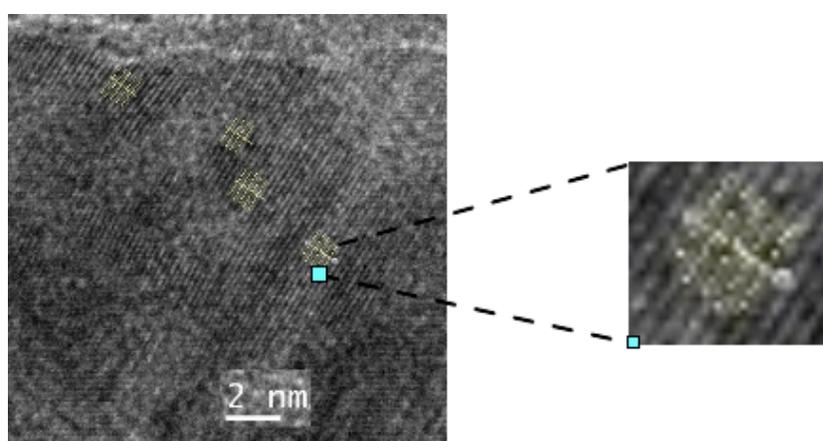


Figura 41. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN032.11.

de nanovarillas crecidas en zafiro, el plano del rayado resulto ser el (101). Mientras que para los dos casos de nanovarillas crecidas en cuarzo el plano del rayado resulto ser el (102). En cada medición reportada implica el calculo del promedio y la desviación estandar.

IV.3 Formación de varillas de GaN sobre los substratos de zafiro y cuarzo utilizando distintos tiempos de reacción

Ahora lo que corresponde a esta sección es el estudio del crecimiento de las nanovarillas pero a dos diferentes tiempos, 10 minutos y 20 minutos. Se trataran ambos tipos de precursores de oro, el crecido *in-situ* y el que se formó a partir de una solución comercial.

IV.3.1 Formación de varillas de GaN a 10 minutos de tiempo transcurrido con nanopartículas de oro crecidas *in-situ*

Resultados de SEM

En la primera imagen ofrecida en la figura 42 tenemos que se pueden ver formaciones alargadas aún cuando apenas son diez minutos de tiempo transcurrido. A partir de esa imagen se obtuvieron los datos que podemos leer en la tabla V.

Cabe aclarar que no hubo crecimiento de varillas de GaN en cuarzo a 10 minutos.

Resultados de DRX

Se obtuvo un difractograma de la muestra VGaN124 el cual podemos apreciar en la figura 43. Debido a que estamos hablando de 10 minutos de reacción, la muestra usada era muy escasa, por lo que en el difractograma solo se pueden ver las reflexiones de oro y de el mismo zafiro.

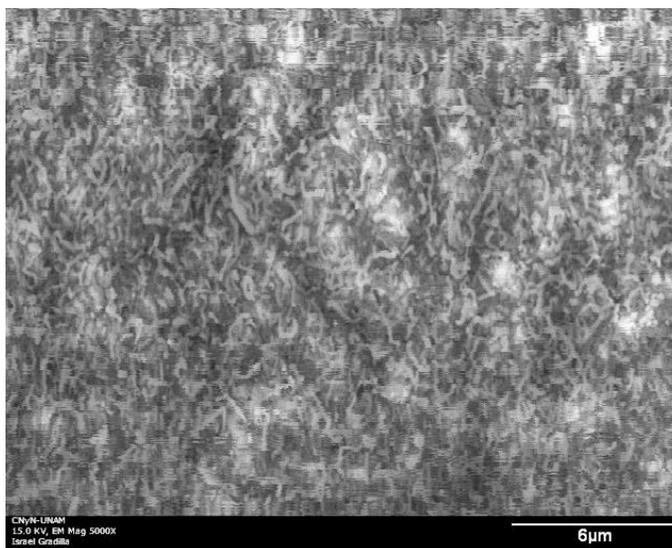


Figura 42. Imagen de SEM de la muestra VGaN124. Substrato de zafiro.

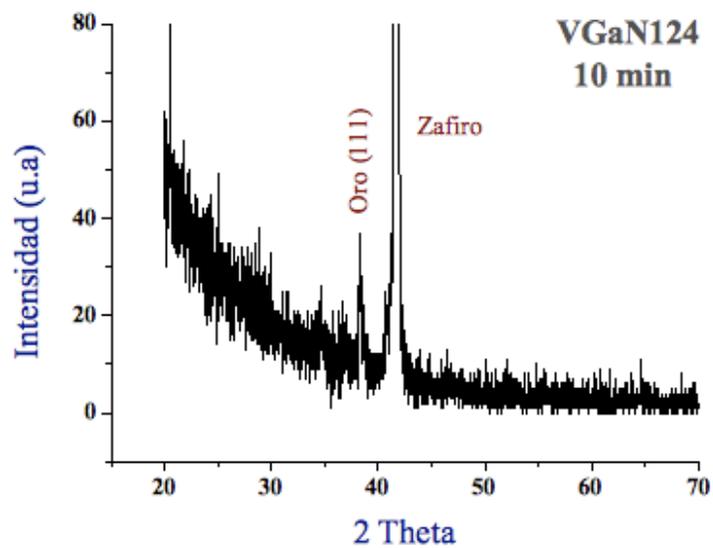


Figura 43. Difractograma de rayos- x de la muestra VGaN124.

IV.3.2 Formación de varillas de GaN a 20 minutos de tiempo transcurrido con nanopartículas de oro crecidas *in-situ*

En la figura 44 tenemos una estupenda imagen de la muestra **VGaN150** con substrato de zafiro. Se puede apreciar claramente en esta figura la formación de nanovarillas de GaN. La dificultad consiste en que la población de dichas nanovarillas es tan densa que es muy difícil poder medir la longitud de una de ellas. No así el diámetro de las nanovarillas.

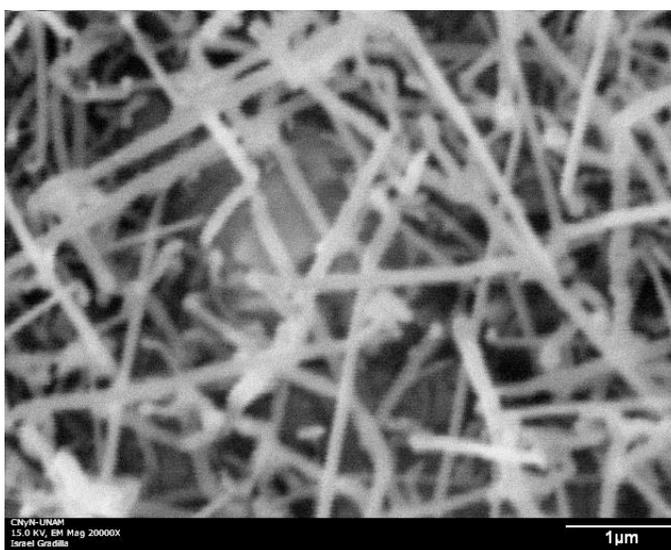


Figura 44. Imagen de SEM de la muestra VGaN150. Substrato de zafiro.

Para las nanovarillas crecidas en substrato de cuarzo, también tenemos una imagen en la figura 45. Así como en el caso de la figura 44, también hay abundancia de nanovarillas. Es importante tener presente que estos resultados son de nanovarillas crecidas a un tiempo transcurrido de veinte minutos.

A continuación se muestra en tabla V los datos morfológicos de las muestras VGaN030 y VGaN150 obtenidos a partir de sus imágenes.

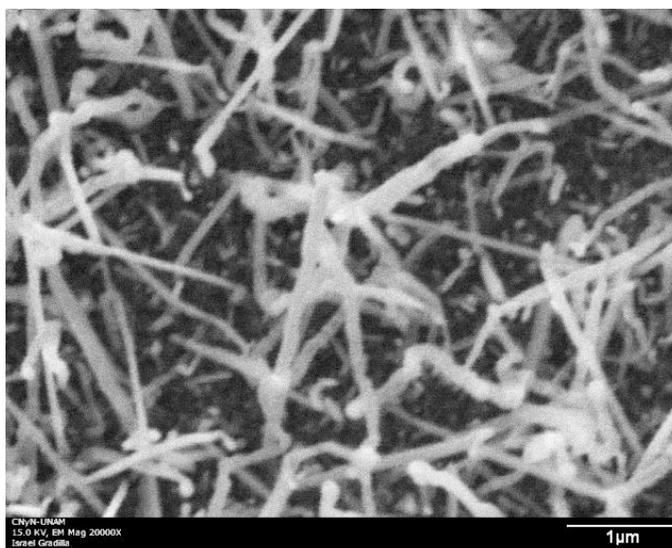


Figura 45. Imagen de SEM de la muestra VGaN030. Substrato de cuarzo.

Resultados de SEM por electrones retrodispersados

Las imágenes obtenidas en el SEM por electrones retrodispersados las podemos apreciar en las figuras 46 y 47 para los substratos de zafiro y cuarzo respectivamente. En ambas imágenes se nota una parte ligeramente más brillante que el resto y que corresponde al oro.

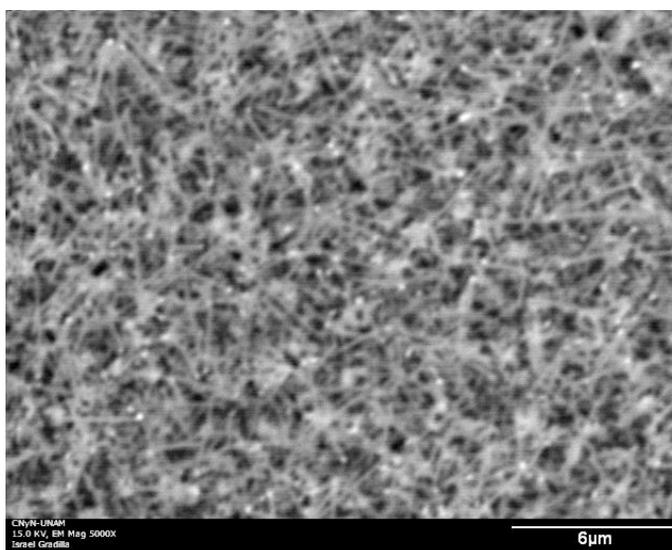


Figura 46. Imagen de SEM de electrones retrodispersados de la muestra VGaN150.

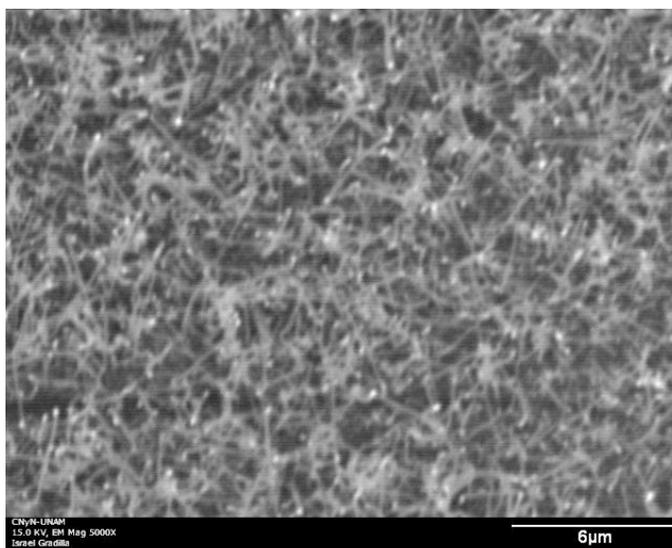


Figura 47. Imagen de SEM de electrones retrodispersados de la muestra VGaN030.

Resultados de DRX

Ahora en las figuras 48 y 49, se muestran los patrones de difracción para las nanovarillas obtenidas en soporte de zafiro y cuarzo respectivamente. En el difractograma con soporte de zafiro se observan dos reflexiones, que fueron identificados como (002) y (101), también se observa una gran reflexión del zafiro y en general el difractograma nos permite considerar a la muestra como cristalina. Para el caso de las nanovarillas crecidas en cuarzo (fig. 49), podemos apreciar un difractograma de una muestra más bien amorfa. En este difractograma asignamos a dos pequeñas reflexiones los planos (100) y (101) que se dan alrededor de 34 y 38 grados de 2θ .

Imágenes obtenidas de TEM

La figura 50 nos ofrece la imagen de dos nanovarillas crecidas en soporte de zafiro. Una de ellas se ve un poco corrugada y ligeramente curva y la otra nanovarilla se nota lisa y recta. Es decir en esta imagen se aprecian los dos tipos de nanovarillas que se han encontrado en éste estudio. En la tabla VI podemos leer, la información que se obtiene de la imagen de la figura 50.

En la figura 51 tenemos otra porción de una nanovarilla que esta unida a la nanopartícula

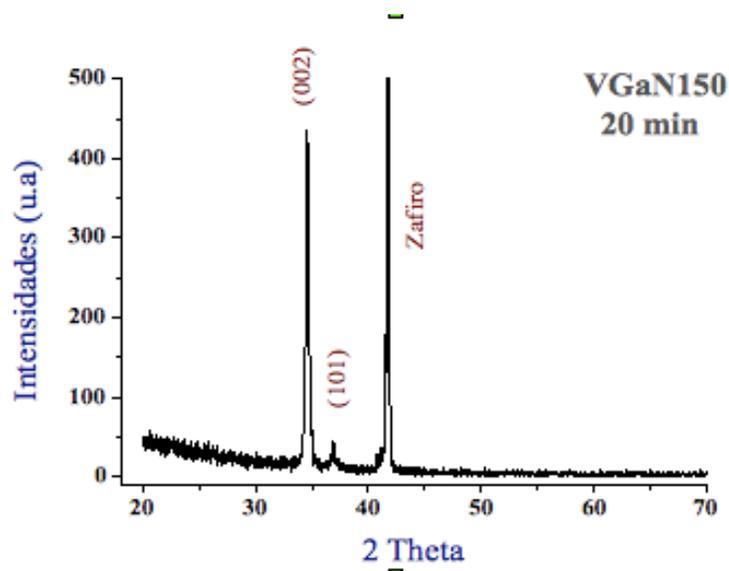


Figura 48. Difractograma de rayos-X de la muestra VGaN150 zafiro.

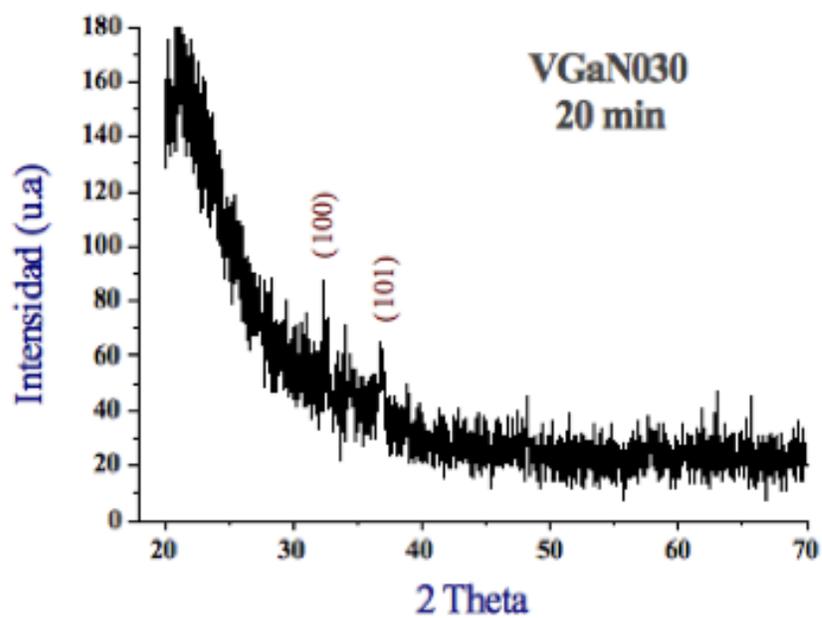


Figura 49. Difractograma de rayos-X de la muestra VGaN030 cuarzo.

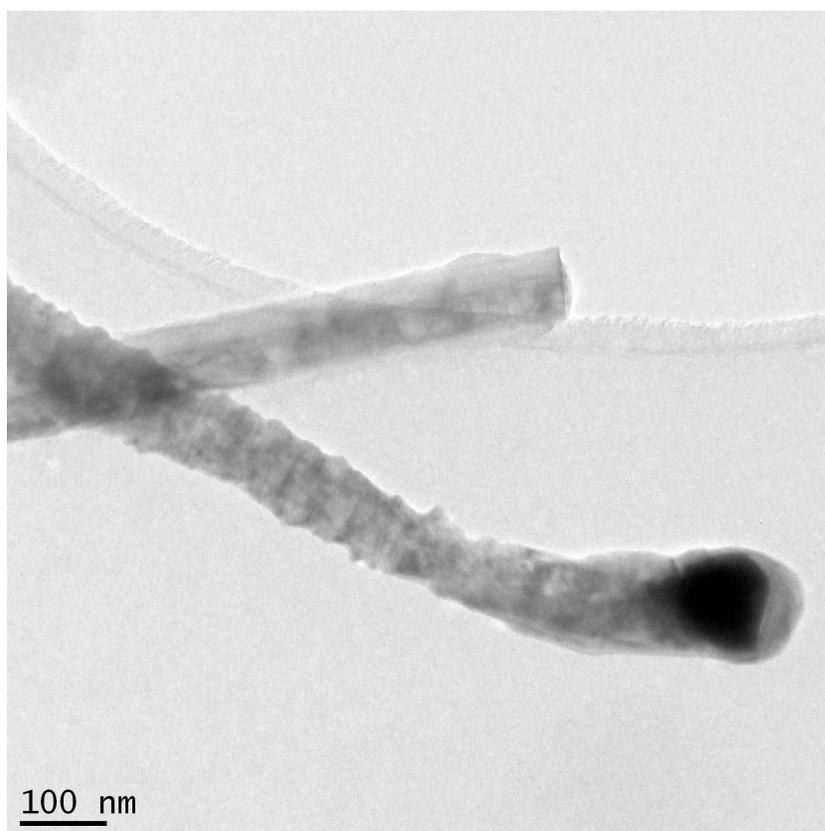


Figura 50. Imagen de TEM de la muestra VGaN150. 2. Soporte de zafiro

que la generó. En consecuencia en la tabla VI, tenemos los datos que se obtienen desde esta imagen.

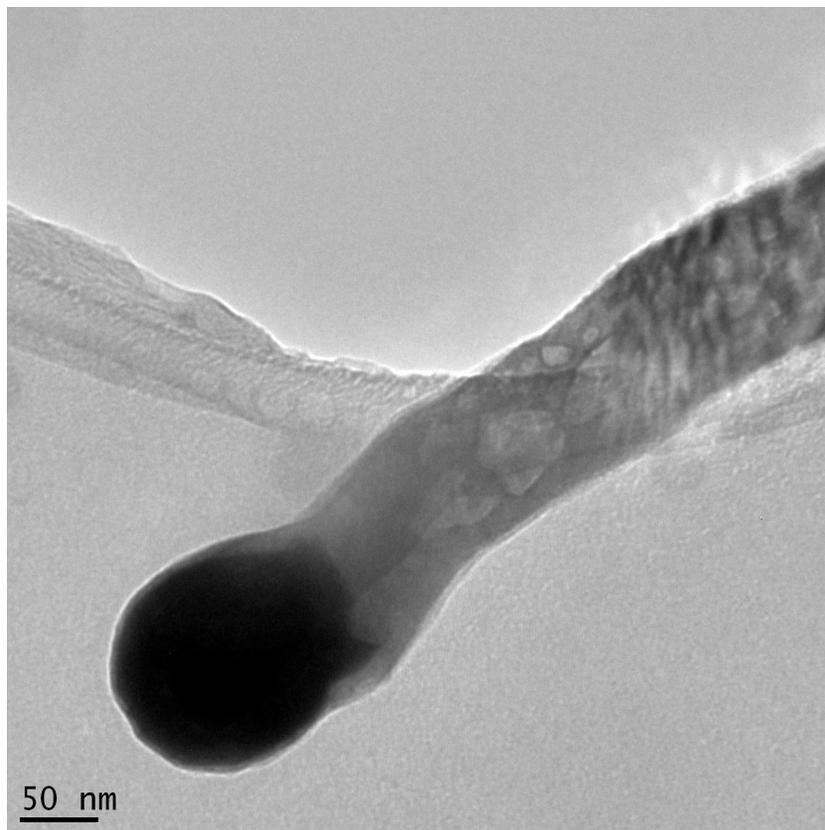


Figura 51. Imagen de TEM de la muestra VGaN150.7. Substrato de zafiro.

Ahora tenemos la tercera imagen de una nanovarilla crecida en un substrato de zafiro (fig. 52). Se puede ver que la nanovarilla presenta una superficie no tan lisa y además dicha nanovarilla se curva justo en la frontera con la nanopartícula que la generó. Los datos que se pueden obtener de esta imagen los encontramos tabulados en la tabla VI.

Ahora presentamos la imagen de una nanovarilla crecida en un substrato de cuarzo (fig. 53). En la imagen se nota que la varilla se estrecha justo antes de llegar a la unión con la nanopartícula que la generó. En la tabla VI encontramos los datos obtenidos de esta imagen.

Presentamos la segunda imagen de una nanovarilla crecida en un substrato de cuarzo

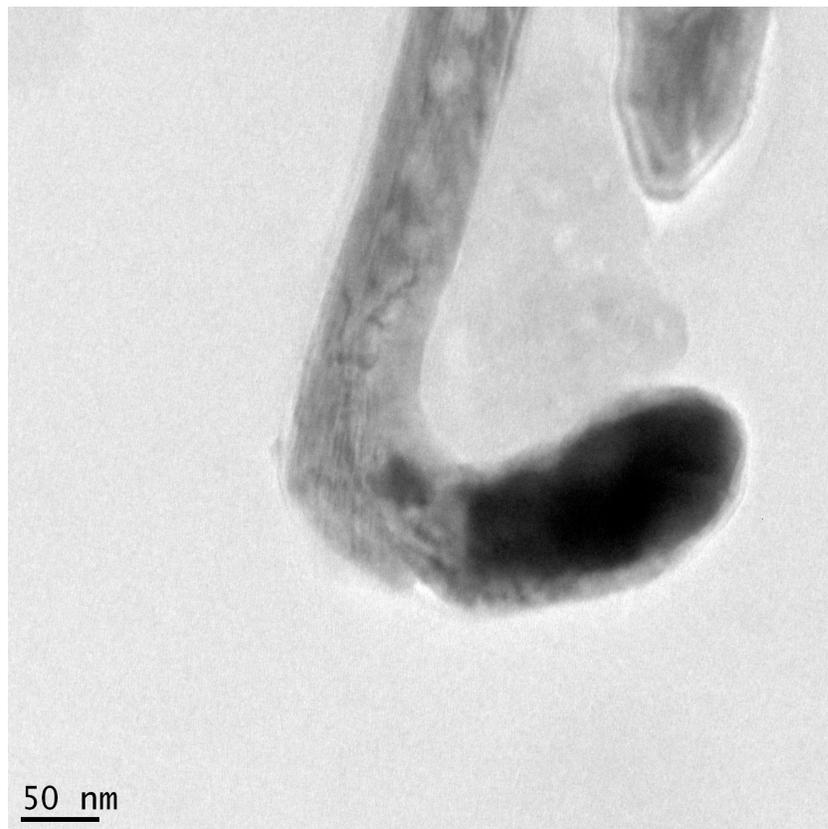


Figura 52. Imagen de TEM de la muestra VGaN150.05. Substrato de zafiro.

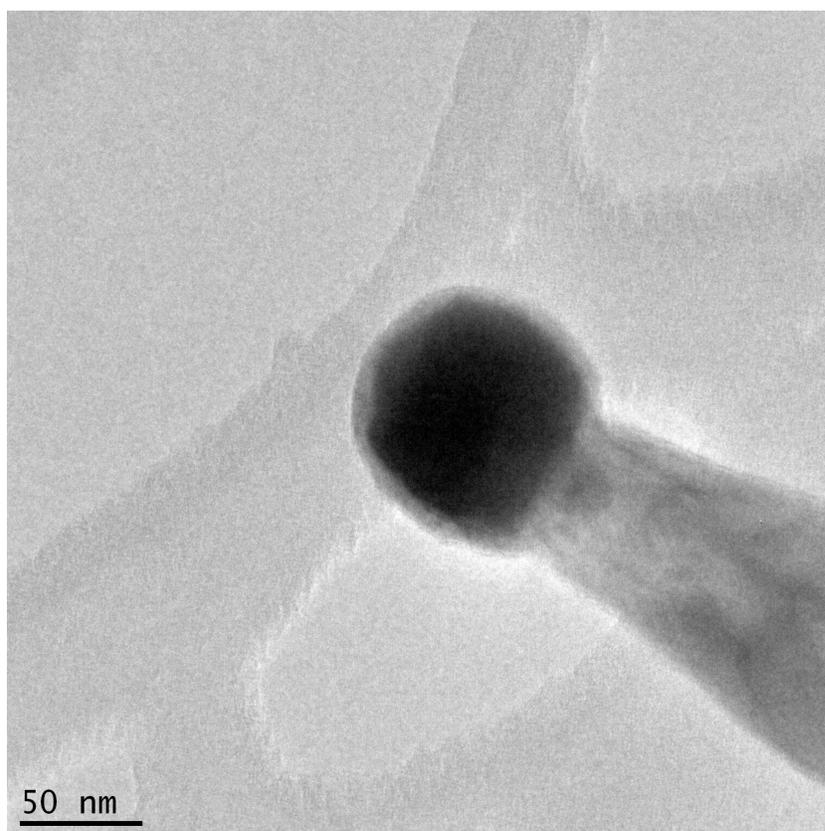


Figura 53. Imagen de TEM de la muestra VGaN030.01. Substrato de cuarzo.

(fig. 54). En la imagen podemos ver que la varilla se dobla a un ángulo aproximado de 100° para después regresar parcialmente a la dirección original justo en la frontera de la unión nanovarilla-nanopartícula. La nanovarilla es larga y su morfología es un poco rugosa. En la tabla VI encontramos los datos obtenidos de esta imagen.

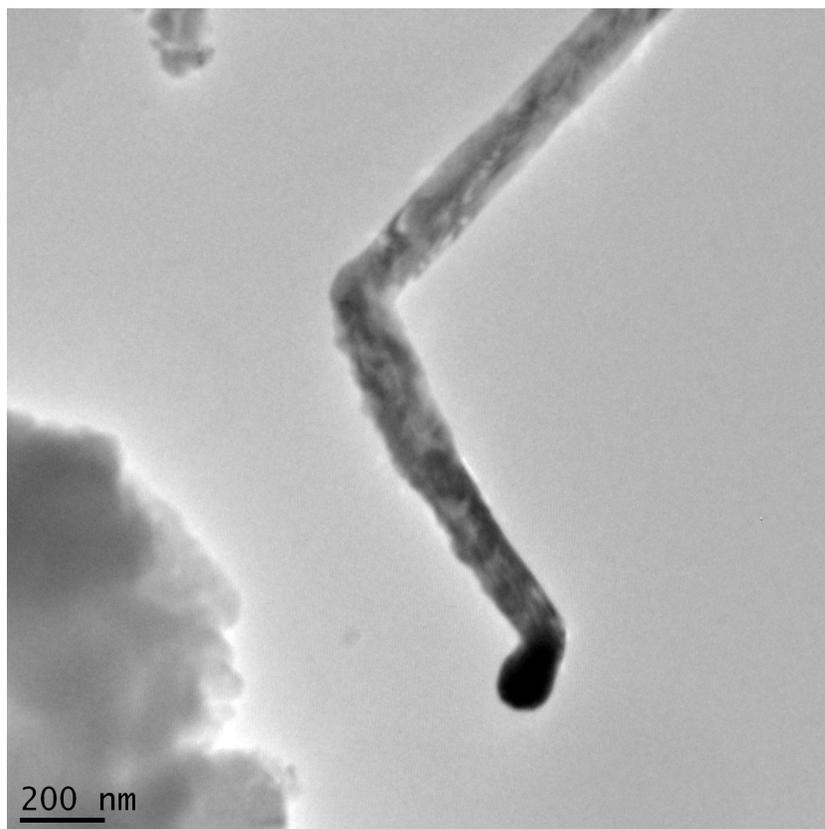


Figura 54. Imagen de TEM de la muestra VGaN030.24. Substrato de cuarzo.

En la última imagen (fig. 55) presentamos un acercamiento que nos permite apreciar mejor la superficie de una nanovarilla. Esta es muy rugosa, En la tabla VI podemos encontrar los datos obtenidos a partir de esta imagen.

Resultados de TEM de alta resolución

Primeramente analizaremos las imágenes de alta resolución de muestras crecidas en soportes de zafiro. En la figura 56 podemos observar un detalle de la muestra crecida en zafiro, VGaN150.08. También podemos ver el detalle del rayado y una magnificación

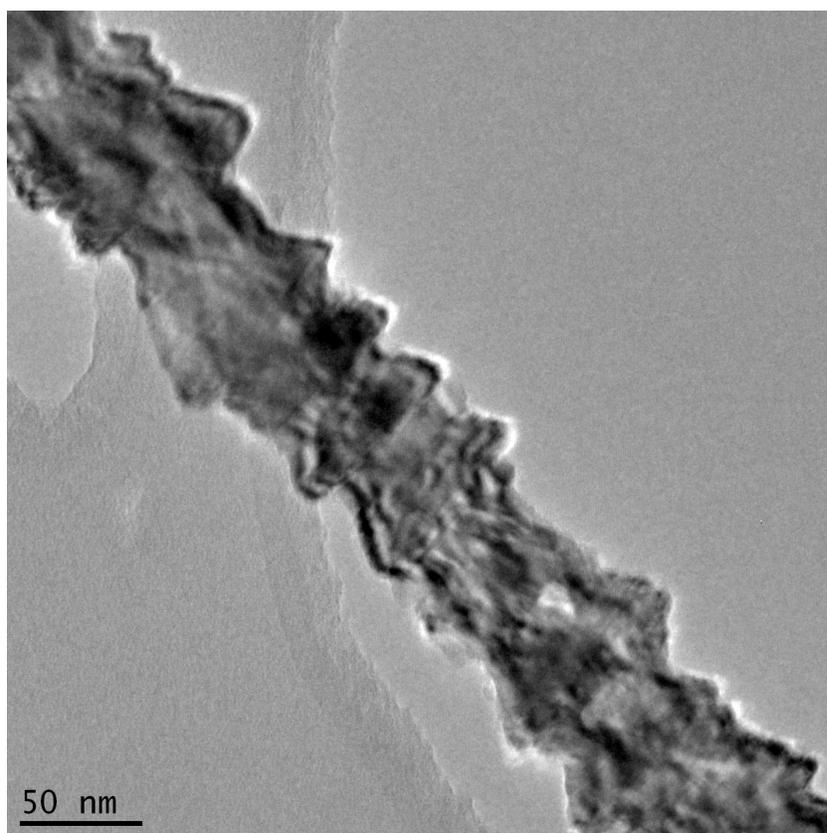


Figura 55. Imagen de TEM de la muestra VGaN030.05. Substrato de cuarzo.

del mismo. En la tabla IV podemos leer los datos de distancia interplanar obtenidos del rayado de la imagen.

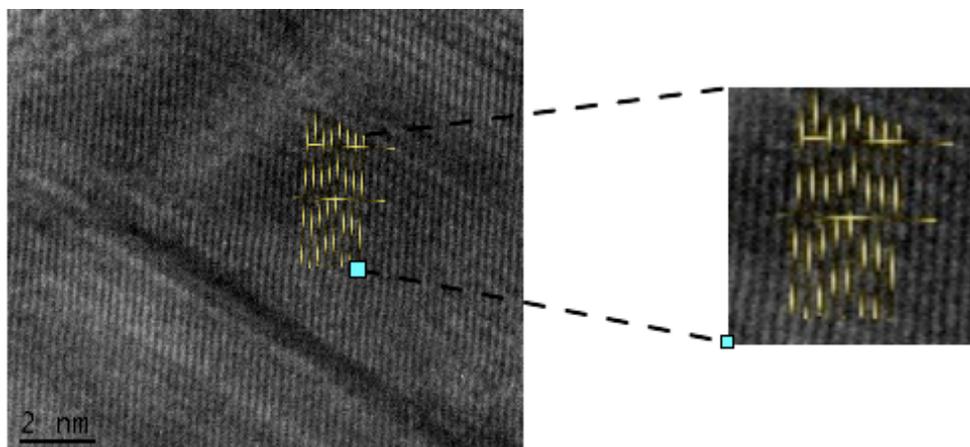


Figura 56. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN150.08. Substrato de zafiro.

Presentamos otra imagen de alta resolución de muestras crecidas en soportes de zafiro. En la figura 57 podemos ver el detalle del rayado y una magnificación del mismo. En la tabla IV podemos leer los datos de distancia interplanar obtenidos del rayado de la imagen.

Ahora tenemos la tercera imagen de alta resolución de muestras crecidas en soportes de zafiro. En la figura 58 podemos ver nuevamente el detalle del rayado y una magnificación del mismo. En la tabla IV podemos leer los datos de distancia interplanar obtenidos del rayado de la imagen.

Presentamos ahora la imagen de alta resolución de muestras crecidas en soportes de cuarzo. En la figura 59 podemos apreciar el detalle del rayado y una magnificación del mismo. En la tabla IV podemos leer los datos de distancia interplanar obtenidos del rayado de la imagen. Recordemos que cada medida reportada es el promedio de del rayado y se incluye la desviación estandar.

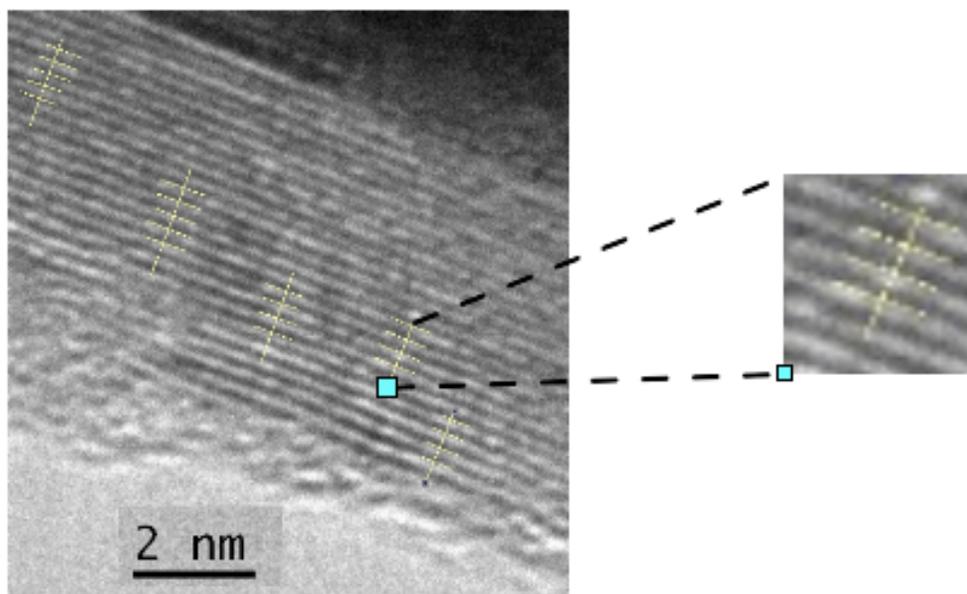


Figura 57. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN150.11. Substrato de zafiro

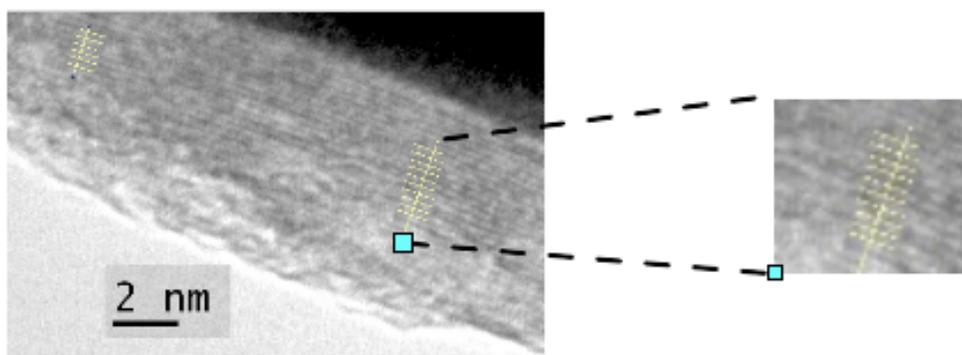


Figura 58. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN150.17. Substrato de zafiro.

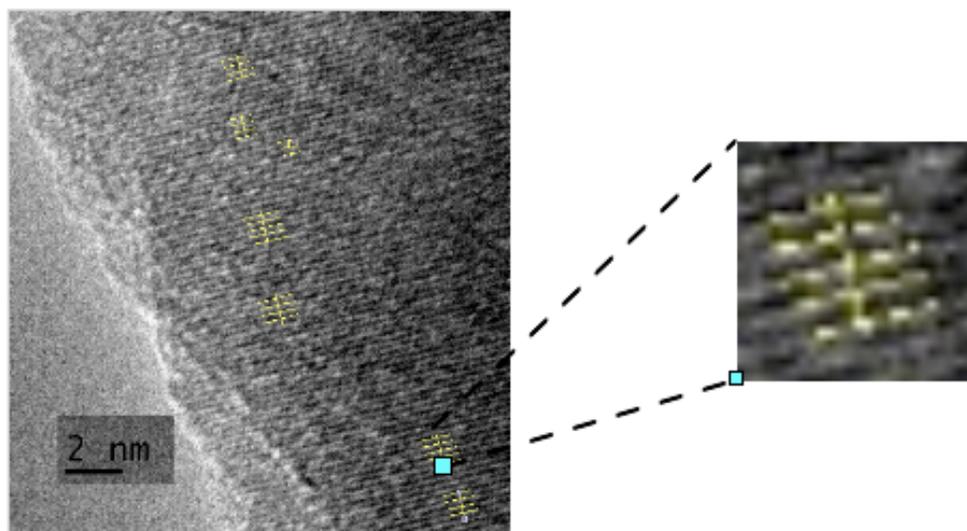


Figura 59. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra VGaN030.03. Soporte de cuarzo.

Tabla IV. Distancias interplanares de las nanovarillas. Substrato zafiro. A) Crecidas con nanopartículas *in-situ* a 60 minutos de tiempo transcurrido. B) Crecidas con nanopartículas sembradas a 60 minutos de tiempo transcurrido. C) Crecidas con nanopartículas *in-situ* a 20 minutos de tiempo transcurrido

Muestra		Distancia	Compuesto	Indices de Miller	
			h, k, l		
A	VGaN118	Zafiro	2.393 ± 0.007	GaN	101
B	VGaN127.20	Zafiro	2.423 ± 0.009	GaN	101
	VGaN127.28	Zafiro	2.398 ± 0.004	GaN	101
	VGaN127.29	Zafiro	2.448 ± 0.009	GaN	101
	VGaN032.10	Cuarzo	2.081 ± 0.007	GaN	102
	VGaN032.11	Cuarzo	2.098 ± 0.006	GaN	102
C	VGaN150.08	Zafiro	2.069 ± 0.005	GaN	102
	VGaN150.11	Zafiro	2.414 ± 0.008	GaN	101
	VGaN150.17	Zafiro	2.427 ± 0.009	GaN	101
	VGaN030.03	Cuarzo	2.483 ± 0.009	GaN	101

Discusión

Cada una de las distancias interplanares reportadas son realmente el promedio de varias mediciones, en diferentes áreas de la misma muestra. También se calculó la desviación estandar de cada medida. En general el plano hallado fue el (101) como en la sección anterior y solo en una ocasión el plano hallado fué el (102) para el substrato de zafiro.

IV.3.3 Formación de varillas de GaN a 10 minutos de tiempo transcurrido con nanopartículas de oro crecidas por depósito de nanopartículas comerciales

Resultados de SEM

En la figura 60, se aprecia de una manera muy clara una gran cantidad de nanovarillas de GaN. Recordemos que son solo 10 minutos de tiempo transcurrido y que el substrato es de zafiro.

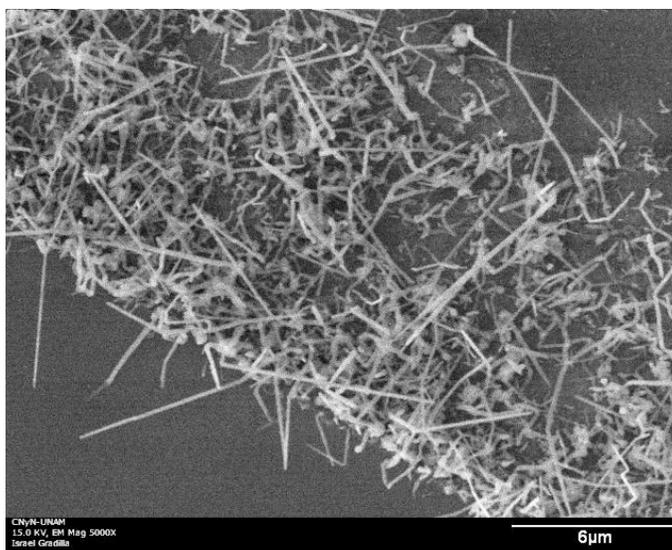


Figura 60. Imagen de SEM de la muestra VGaN130. Substrato de zafiro.

En la tabla V se encuentran las características morfológicas de la muestra VGaN130. Para cuarzo no hubo crecimiento de varillas de GaN a 10 minutos de tiempo reco-

ruido.

Resultados de DRX

En la figura 61, podemos observar el difractograma correspondiente a la muestra VGaN130. Como se puede observar, el difractograma presenta mucho ruido. Debido a esto, solo se le asigno al GaN, una pequeña reflexión en la cara (002). Recordemos que el tiempo de reacción es de solo 10 minutos y por lo tanto la cantidad de muestra es muy escasa.

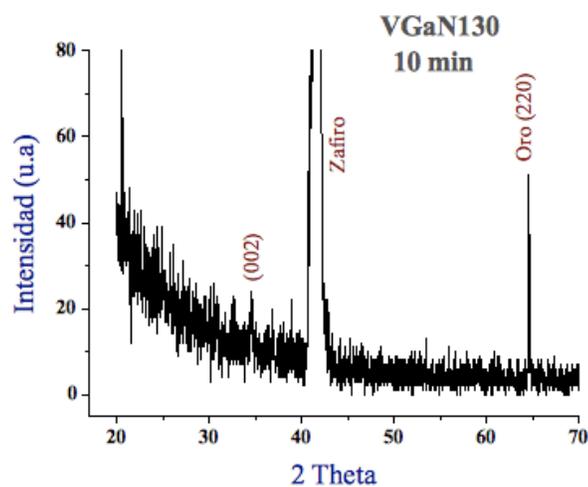


Figura 61. Difractograma de rayos-X de la muestra VGaN130.

Discusión

A pesar de que se ven una gran cantidad de nanovarillas en la fig. 60, es solo una porción pequeña, ya que en la difracción de rayos-X, el resultado de la difracción es muy pobre. Recordemos que son solo 10 minutos de tiempo transcurrido. Aún así ya hay presencia de nanovarillas con las características de las que se han formado con más tiempo. Esto puede ser significativo para explicar la diferencia de formas nanovarilla-nanopartícula que se presentó a los 60 minutos de reacción.

IV.3.4 Formación de varillas de GaN a 20 minutos de tiempo transcurrido con nanopartículas de oro crecidas por depósito de nanopartículas comerciales

Resultados de SEM

En la figura 62 se observan nanovarillas de GaN con un tiempo transcurrido de 20 minutos. Como en casos anteriores la presencia de nanovarillas es abundante, permitiendo de manera relativamente fácil la determinación del diámetro de ellas. La determinación de la longitud se hizo de manera visual aproximada, ya que es difícil encontrar una varilla completa. Las características morfológicas de la muestra VGaN147 se mostraran en la tabla

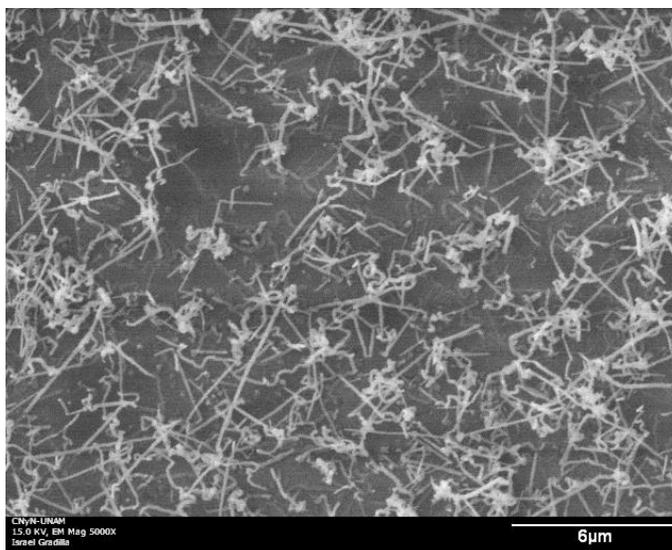


Figura 62. Imagen de SEM de la muestra VGaN147. Substrato de zafiro.

Resultados de DRX

En el difractograma de rayos-X podemos indexar un solo plano asignable al GaN, (101). La forma del difractograma nos da idea de que había poca muestra. Esto es congruente con lo del tiempo transcurrido.

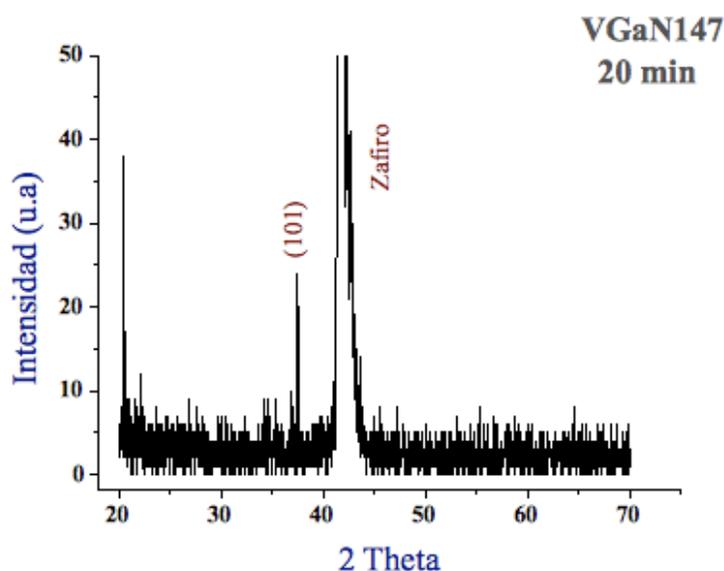


Figura 63. Difractograma de rayos-X de la muestra VGaN147.

Discusión

No hubo formación de varillas de GaN en cuarzo para el caso de partículas sembradas desde una solución comercial a 20 minutos de tiempo transcurrido. En el sustrato de zafiro si hubo crecimiento de nanovarillas de GaN. El periodo de tiempo corto de 20 minutos da como consecuencia la poca formación de material de GaN, lo cual se refleja en el difractograma resultante. No obstante que en la micrografía se observan nanovarillas bien definidas.

IV.4 Formación de varillas de GaN sobre sustratos de zafiro utilizando 50 y 100 nm de grosor de la película de oro

A continuación presentamos el crecimiento de nanovarillas de GaN utilizando partículas de oro crecidas *in-situ*. Usando grosores de películas de oro de 50 y 100 nm y un tiempo transcurrido de 20 minutos. El sustrato usado es solo de zafiro.

Resultados de SEM

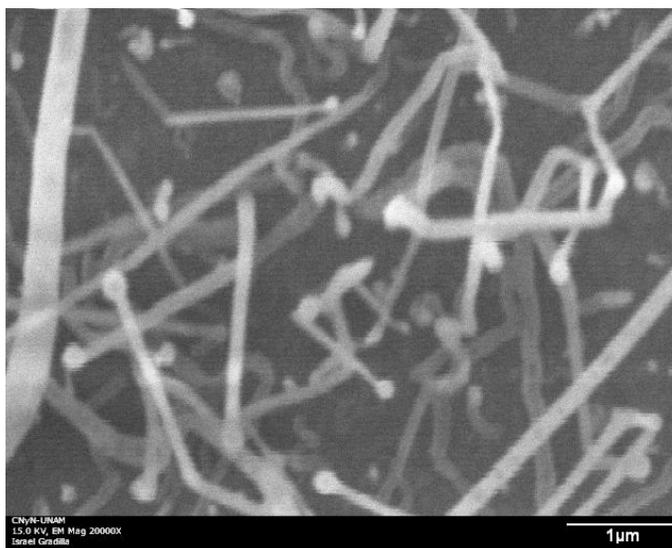


Figura 64. Imagen de SEM de la muestra VGaN138, a partir de una película de 50 nm.

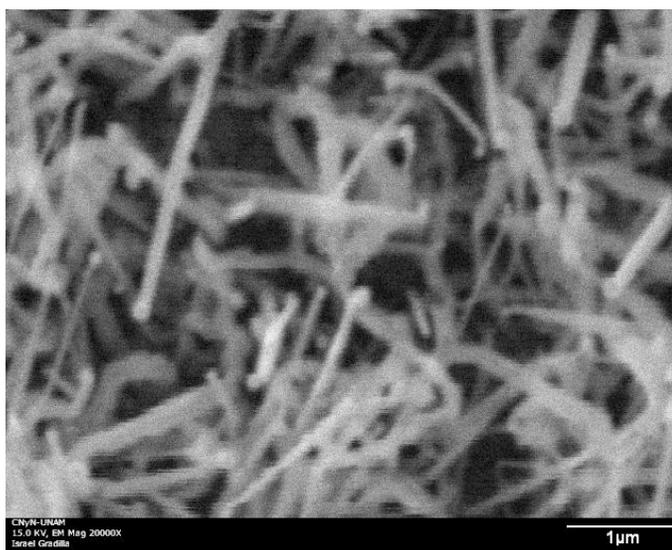


Figura 65. Imagen de SEM de la muestra VGaN137, a partir de una película de 100 nm.

A continuación se muestra en la tabla V las características morfológicas de las muestras analizadas.

Tabla V. Diámetros y longitudes de las Nanovarillas. A) Crecidas con nanopartículas *in-situ* a 60 minutos de tiempo transcurrido. B) Crecidas con nanopartículas sembradas a 60 minutos de tiempo transcurrido. C) Crecidas con nanopartículas *in-situ* a 10 minutos de tiempo transcurrido. D) Crecidas con nanopartículas *in-situ* a 20 minutos de tiempo transcurrido. E) Crecidas con nanopartículas sembradas a 10 minutos de tiempo transcurrido. F) Crecidas con nanopartículas sembradas a 20 minutos de tiempo transcurrido. G) Crecidas con nanopartículas *in-situ* a 20 minutos de tiempo transcurrido con diferentes grosores de películas de oro.

	Muestra	Substratos	Diámetro de las varillas	Longitud de las varillas
A	VGaN118	Zafiro	150 nm a 220 nm	2500 nm a 3000 nm
	VGaN036	Cuarzo	140 nm a 200 nm	
B	VGaN127	zafiro	150 nm	1500 nm a 3000 nm
	VGaN032	cuarzo	170 nm a 250 nm	3000 nm a 5000 nm
C	VGaN124	Zafiro	180 nm	1300 nm
D	VGaN030	Cuarzo	50 nm a 150 nm	1000 nm a 2000 nm
	VGaN150	Zafiro	80 nm a 160 nm	3000 nm
E	VGaN130	Zafiro	150 nm	4000 nm a 8000nm
F	VGaN147	Zafiro	150 nm	2000 nm a 6000nm
G	VGaN138	Zafiro con 50 nm	100 nm a 300 nm	2000 nm a 3000nm
	VGaN137	Zafiro con 100 nm	150 nm a 200 nm	2000 nm a 4000nm

Resultados de SEM por electrones retrodispersados

A continuación presentamos las imágenes obtenidas del SEM por electrones retrodispersados para las nanovarillas de GaN, obtenidas en sustrato de zafiro. En las figuras 66 y 67, para la película de 50 nm y la película de 100 nm respectivamente. En estas imágenes se observa una gran población de nanovarillas y se distinguen claramente puntos brillantes que asociamos a la nanopartícula de oro.

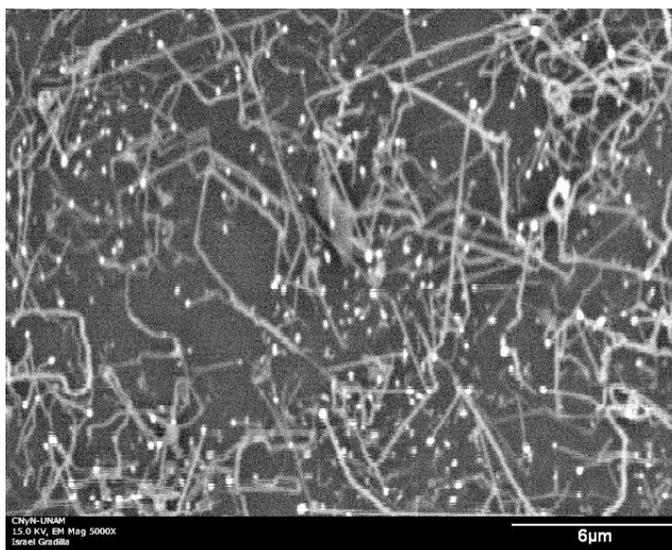


Figura 66. Imagen de SEM de electrones retrodispersados de la muestra VGaN138, a partir de una película de 50 nm.

Resultados de DRX

En las figuras 68 y 69, encontramos los difractogramas de las muestras de GaN nanoestructurado obtenido a partir de las películas de 50 nm y 100 nm respectivamente. Se puede observar que solo en la segunda muestra se encontró una reflexión perteneciente al GaN (101).

Resultados de TEM

Debido a que la cantidad de muestra era muy escasa, solo se obtuvo una imagen de TEM proveniente de la película de 100 nm (fig. 70). En la imagen se pueden observar

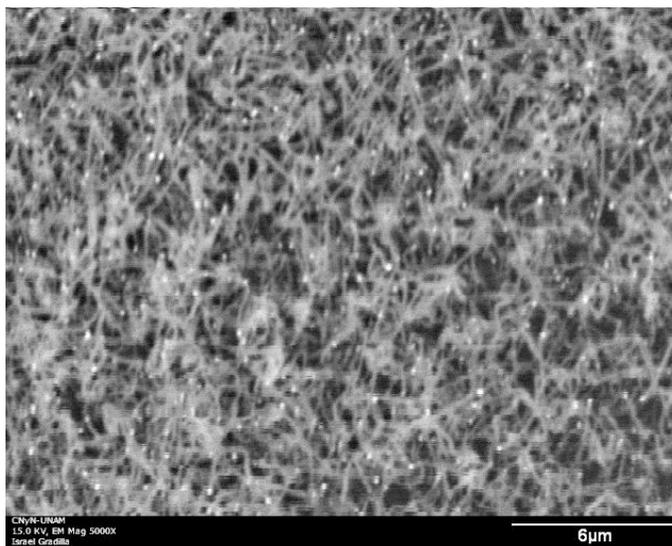


Figura 67. Imagen de SEM de electrones retrodispersados de la muestra VGaN137, a partir de una película de 100 nm.

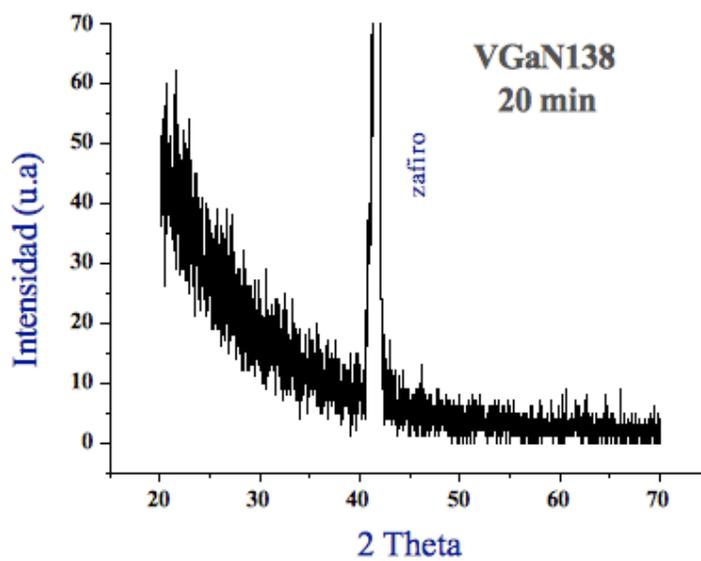


Figura 68. Difractograma de rayos-X de la muestra VGaN138, a partir de una película de 50 nm.

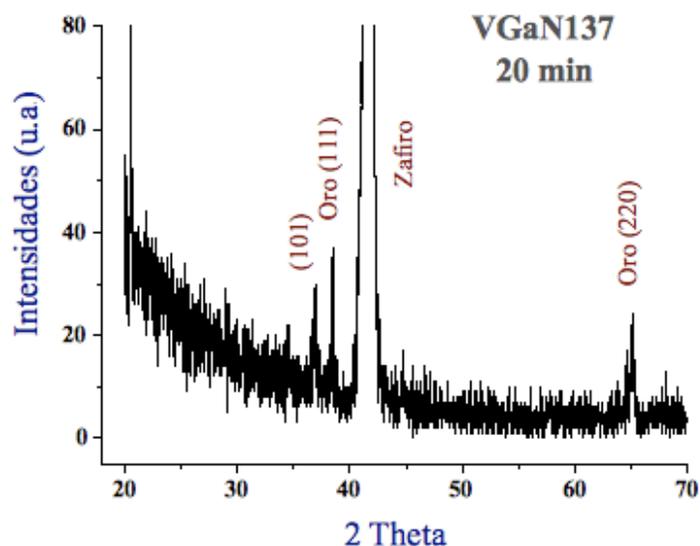


Figura 69. Difractograma de rayos-X de la muestra VGaN137, a partir de una película de 100 nm.

dos fracciones de nanovarillas, una de ellas muestra su unión con la partícula de oro que la generó. De esta imagen se midió el diámetro de la nanovarilla y de la partícula que se reportan en la tabla VI.

Resultados de TEM por difracción de electrones

A continuación aparecen dos imágenes de difracción de electrones de la muestra VGaN137, con esto comprobamos la cristalinidad de nuestras varillas y que cumplen con los parámetros de la fase reportada en la literatura (Wong-Ng *et al.*, 2001).

Discusión

Las imágenes de SEM nos muestran un crecimiento de nanovarillas abundante para cada caso es decir para el obtenido desde una película de 50 nm y de el de una película de 100 nm. Sin embargo en los difractogramas de rayos-X, el resultado es que solo encontramos reflexiones de GaN en el que proviene de la película de 100 nm. Esto ya lo hemos explicado con anterioridad, ya que la técnica de rayos-X, es más bien una técnica de bulto y el SEM es muy puntual. Creemos que desde la película de 100 nm

Tabla VI. Diámetro de las varillas y de las nanopartículas de oro. A) Crecidas con nanopartículas *in-situ* a 60 minutos de tiempo transcurrido. B) Crecidas con nanopartículas sembradas a 60 minutos de tiempo transcurrido. C) Crecidas con nanopartículas *in-situ* a 20 minutos de tiempo transcurrido.

	Muestra	Substrato	Diámetro varilla	Diámetro nanopartícula
A	VGaN118.01	Zafiro	66.57 nm	158.82 nm
	VGaN118.02	Zafiro	270.70 nm	227.78 nm
	VGaN118.03	Zafiro	123.43 nm 219.97 nm	101.75 nm 213.38 nm
B	VGaN127	Zafiro	parte lisa 110 nm y	no hubo
			parte rugosa 218 nm	no hubo
	VGaN032	Cuarzo	117 nm	no hubo
			112 nm	
			118 nm	
			125 nm	
		152 nm		
		77 nm		
C	VGaN150.2	Zafiro	varilla lisa 92 nm	102 no hubo
			varilla rugosa 95 nm	130 nm
	VGaN150.7	Zafiro	105 nm	137 nm
	VGaN150.05	Zafiro	72 nm	90 nm
	VGaN030.01	Cuarzo	73 nm y 142 nm	94 nm
	VGaN030.24	Cuarzo	150 nm y 120 nm	120 nm
	VGaN030.05	Cuarzo	91 nm	no hubo
	VGaN137	Cuarzo	119 nm	166 nm

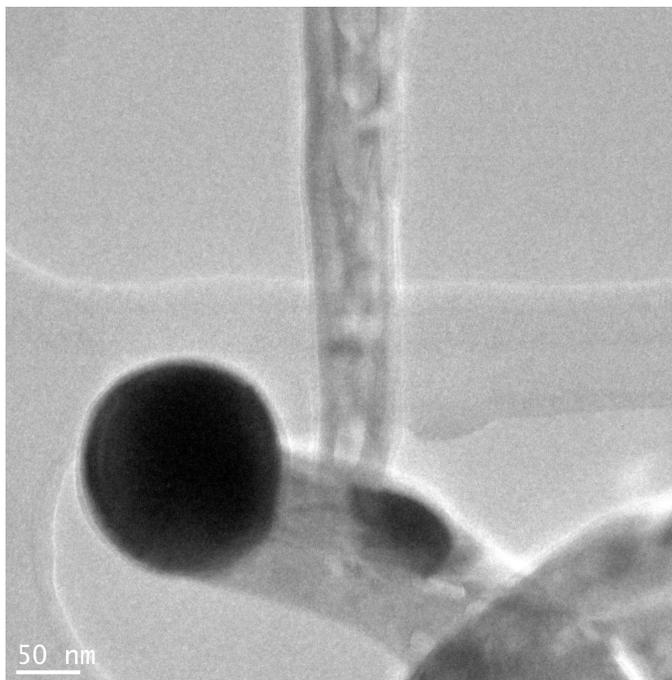


Figura 70. Imagen de TEM de la muestra VGaN137. Película de 100 nm

se producen más nanopartículas de oro y por lo tanto ofrece más sitios de nucleación para producir mas GaN nanoestructurado.

IV.5 Discusiones generales

IV.5.1 Formación de las nanoparticulas de oro

Las nanopartículas de oro generadas *in-situ* provienen de una película de oro de entre 50 y 100 nanómetros de grosor. Dicha película originalmente se obtiene mediante depósito de vapor de oro lo que nos da a entender que el proceso es vapor-sólido, sin pasar por el líquido, esto es deposición. De esta manera queda cubierta la superficie del substrato con oro.

Después, en el proceso de crecimiento de varillas, al irse incrementando la temperatura en el reactor, la película comienza a fundirse y empieza a agruparse en gotas de diámetro proporcional al grosor de ella misma. Sabemos que el oro tiene una tempera-

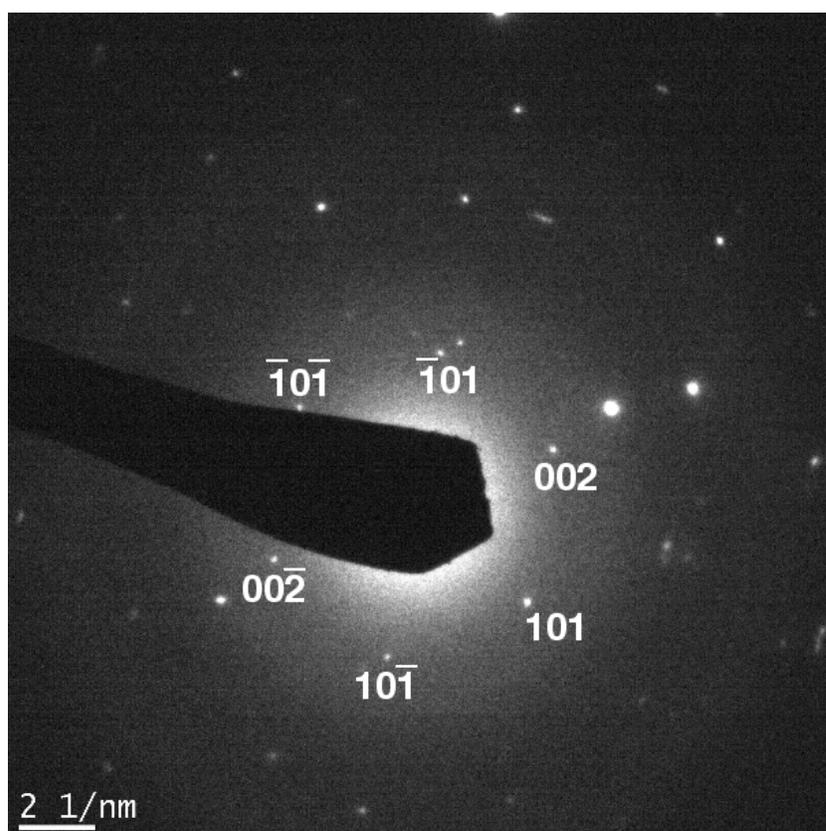


Figura 71. Difracción de electrones de la muestra VGaN137.02.

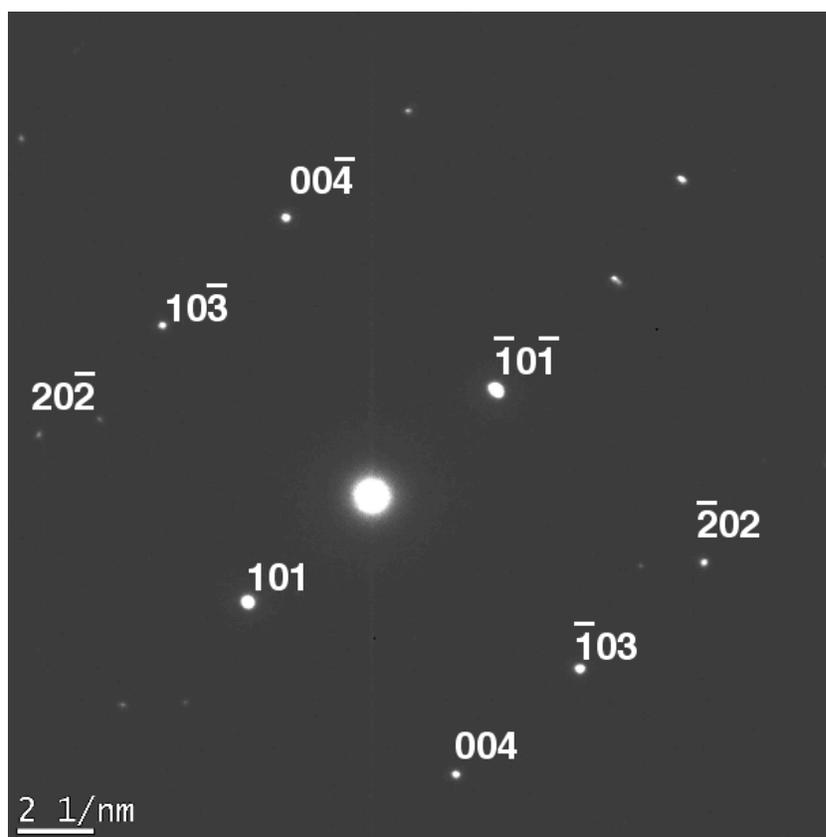


Figura 72. Difracción de electrones de la muestra VGaN137. 2.

tura de fusión de 1337.33 K (Lide, 2007); pero cuando hablamos de películas delgadas la temperatura es menor.

Se han hecho diversidad de estudios acerca del punto de fusión de metales dependiendo del grosor de su película o el diámetro de su partícula (Couchman y Jesser, 1977; Allen, 1986; Lai *et al.*, 1996; Buffat y Borel, 1976; Farell y Siclen, 2007; Sakai, 1996). Para nuestro caso particular, las películas usadas estaban dentro de un intervalo de 50 a 100 nanómetros.

En la figura 73 ofrecemos la gráfica que relaciona la temperatura de fusión de una película de oro y su grosor. Haciendo uso de estos datos estamos hablando que la temperatura de fusión de nuestras películas esta entre 939.7°C y 986.3°C lo cual esta en concordancia con las condiciones de operación usadas. La gota formada suele ser de tamaño uniforme cuando el sustrato es cristalino como en el caso del zafiro. Cuando el sustrato no es cristalino se forman nanopartículas más dispersas como en el caso del cuarzo. Se hizo la prueba estadística t-student y en base a los resultados podemos afirmar con un 95% de certeza que las nanopartículas son de tamaño diferente sobre sustratos no cristalinos.

El oro fundido o semifundido posee fuerzas cohesivas de manera que le permiten aglomerarse en gotas. El balance de fuerzas de cohesión y adhesión es la causante de la formación de gotas. Si la fuerza de cohesión es mayor se forman gotas. Si la fuerza de adherencia es mayor, no se forman gotas.

La gota formada actúa como catalizador inicial para la formación de la nanovarilla. La gota continúa fundida o semifundida durante la reacción, es por eso que encontramos gotas de diferentes formas en las micrografías, y no necesariamente solo hexagonales.

Formación de la nanovarilla

Partiendo de que la nanopartícula de oro esta fundida o semifundida, mencionamos los mecanismos propuestos para el crecimiento de las nanovarillas: según Byeun *et al.* (2006), la reacción química involucrada es:



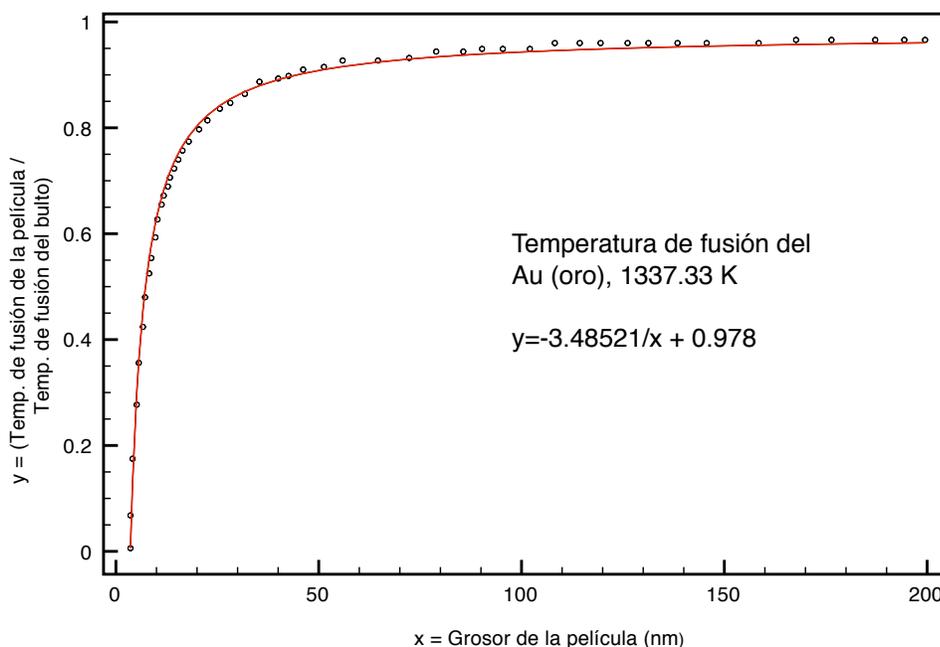
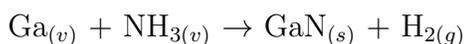


Figura 73. Temperatura de fusión para películas de oro. El eje de las ordenadas es igual al factor que multiplicará a la temperatura de fusión del oro para obtener la de la película.



Lo cual concuerda con nuestro sistema, lo que no explica Byeun *et al.* (2006), es el transporte de los reactivos. Por otro lado Xu *et al.* (2006) en sus propuestas de mecanismo de reacción nos menciona la siguiente reacción:



La cual en nuestra opinión es muy simple y al no estar balanceada, nos indica sólo un supuesto.

El hecho de encontrar nanopartículas de oro en nuestras nanovarillas, nos sugiere de manera clara un proceso de crecimiento vapor-líquido-sólido (VLS) como lo mencionan otros autores, como Park y Prokes (2007), que lo propone aún en crecimiento no catalítico, Duan y Lieber (2000), Lee *et al.* (2004) y Mohammad (2009).

Proponemos los siguientes pasos:

1. Arrastre de la fase Galio (vapor) y NH_4Cl (vapor) por medio del flujo de NH_3 (180 ml/min). El Ga posee una presión vapor que mostramos gráficamente en

la figura 74, ahí podemos apreciar la dependencia de su presión en función de la temperatura. Supongamos una temperatura de 950° en el reactor, la presión vapor del galio sería de 1.35 mm Hg.

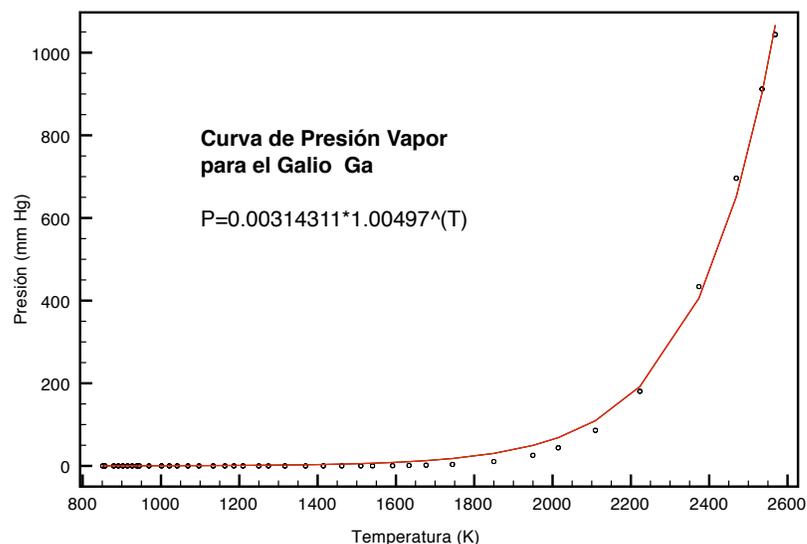


Figura 74. Presión vapor contra temperatura para galio metálico, tomado de Perry y Chilton (2007).

2. El NH_4Cl sufre una descomposición por causa de la temperatura y se descompone en $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ y de esta manera es más estable (fase vapor). En ésta parte se forma el compuesto inestable GaCl por reaccin del HCl con el Ga vapor.
3. El GaCl es absorbido por el oro fundido o semifundido y se difunde en el interior del oro. El oro fundido se comienza a saturar de GaCl . El GaCl sólo se absorbe en el oro y no interactúa con los substratos por eso el crecimiento de nanovarillas es proporcional a la cantidad de nanopartículas de oro generadas. El GaCl no absorbido se pierde.
4. El NH_3 gas esta fluyendo y al acercarse a las gotas de oro llega a reaccionar con el GaCl inestable para formar el GaN .
5. El GaN que se forma comienza a depositarse de manera ordenada en el substrato.

6. La gota de oro sirve como captadora de los reactivos pero permanece inerte químicamente durante el proceso. Es por eso que suele llamarse catalizador.
7. El diámetro de la varilla generalmente llega a medir entre 140 a 300 nm como máximo. Ese diámetro no cambia, sólo crece la longitud de la varilla. La reacción es muy rápida y al poco tiempo se logran nanovarillas (desde los 10 minutos).

Capítulo V

Conclusiones

Las conclusiones a las que llegamos son las siguientes:

- Las condiciones óptimas para el crecimiento de nanovarillas de GaN son:
 1. Temperatura 950° C
 2. Flujo de amoniaco, $\frac{180mL}{min}$
 3. Distancia entre substrato y Galio, 0.5 cm, 0.4 g. de Ga
 4. Distancia entre el Galio y NH₄Cl, de 10 a 11 cm, 3.0 g. de NH₄Cl
- Existe una diferencia entre las nanopartículas de oro generadas *in-situ* sobre zafiro con respecto a las de cuarzo. Las generadas en zafiro son de tamaño uniforme, mientras que las generadas sobre cuarzo amorfo son más dispersas y con tendencia a ser de mayor diámetro que las de zafiro orientado (001).
- El crecimiento de las nanovarillas en el substrato de zafiro no sigue un patrón uniforme como sugieren algunos autores, sino que a un tiempo dado aparecen diferentes relaciones entre el diámetro de la nanopartícula y el de la nanovarilla en la misma muestra.
- El hecho de encontrar nanovarillas bien formadas a los 10 y 20 minutos de tiempo transcurrido, nos sugiere una cinética alta en la reacción. También de aquí podemos concluir que el avance de la reacción se da muy localizado, y hay una dependencia directa al número de nanopartículas sembradas.
- El método de sembrado de nanopartículas de oro desde una solución comercial marco una mayor diferencia con respecto al de crecimiento *in-situ* para el substrato

de zafiro. Esto se nota en la formación de nanovarillas corrugadas. Esto se entiende ya que en el método de crecimiento *in-situ* el zafiro orientado genera sus nanopartículas de oro. En cambio en el otro método las nanopartículas ya están formadas aleatoriamente puesto que se suministran desde una solución.

- Las nanovarillas crecidas en zafiro presentan una gran tendencia a formar planos (101) y también en muy pocos casos (102). Las nanovarillas crecidas en cuarzo no presentan tendencia a formar planos. Los planos formados son ya sea (102) o (101).
- El último experimento nos da idea de que el número de nanopartículas es sumamente importante para la producción de nanovarillas. Solo crecen nanovarillas en sitios de nucleación.

Referencias

- Allen, G. (1986). Small particle melting of pure metals. *Thin Solid Films*, **144**: 297–308.
- Amano, H., Sawaki, N., Akasaki, I., y Toyoda, Y. (1986). Metalorganic Vapor Phase Epitaxial Growth of a High Quality GaN Film Using an AlN Buffer Layer. *Appl. Phys. Lett*, **48**: 353–355.
- Bertness, K. A., Roshko, A., Mansfield, L. M., Harvey, T. E., y Sanford, N. A. (2007). Nucleation conditions for catalyst-free gan nanowires. *Journal of Crystal Growth*, **300**: 94–99.
- Buffat, P. y Borel, J. P. (1976). Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A.*, **13**: 2287–2298.
- Byeun, Y.-K., Han, K.-S., y Choi, S.-C. (2006). Single crystal growth of one-dimensional gan nanostructures by halide vapor-phase epitaxy. *J. Electroceram*, **17**: 903–907.
- Chávez, C. A., Castañares, R., Cardoso, O. O., y Campos, R. P. (2001). La microscopía electrónica en la caracterización química y estructural de los materiales cristalinos. *Ciencia Ergo Sum*, **8**(2): 205–210.
- Chih-Yang, C., Ping-Jung, P. S. H., Gou-Chung, C., Hung-Ta, W., Jau-Juin, C., F., R., Kuei-Hsien, C., y Li-Chyong, C. (2007). Control of Nucleation Site Density of GaN Nanowires. *Applied Surface Science*, **253**: 3196–3200.
- Choy, K. L. (2003). Chemical Vapour Deposition of Coatings. *Progress in Materials Science*, **2**: 57–170.
- Couchman, P. R. y Jesser, W. A. (1977). Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals. *Nature*, **269**: 481–483.
- Dinnebier, R. E., editor (2000a). *Structure Determination from X-Ray Powder Data of Notoriously Difficult Materials*, Berlin, Alemania. Deutsche Gesellschaft Für Kristallographie, VII: Workshop Powder Dffraction Structure Determination and Refinement from Powder Diffraction data.
- Dinnebier, R. E., editor (2000b). *The Solution of Molecular Structures by Patterson Search Methods Using Powder Diffraction Intensity*. Deutsche Gesellschaft Für Kristallographie, VII: Workshop Powder Dffraction Structure Determination and Refinement from Powder Diffraction data.
- Du, X., Zhu, Y., Yang, T., Shen, Y., Shen, Y., Zeng, Y., y Xu, F. (2009). Synthesis and morphology evolution of gan/c nanocables. *J. Nanopart Res*, **11**: 1179–1183.

- Duan, X. y Lieber, C. M. (2000). Laser-Assisted Catalytic Growth of Single Crystal GaN nanowires. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**: 188–189.
- Echeverría-Narvaéz, C. (2005). *Caracterización y crecimiento de películas delgadas de GaN dopadas con tierras raras por el método de deposición por láser pulsado*. Tesis de doctorado, Universidad de Puerto Rico, San Juan, Puerto Rico.
- Farell, H. H. y Sicien, C. D. V. (2007). Binding energy, vapor pressure, and melting point of semiconductor nanoparticles. *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, **25**: 1441–1447.
- Garcia, R., Thomas, A., y Ponce, F. (2008). Growth of free-standing highly luminescent undoped and mg-doped gan thick films with a columnar structure. *Journal of Crystal Growth*, **310**(12): 3131–3134.
- Hersee, S. D., Sun, X., y Wang, X. (2006). The Controlled Growth of GaN Nanowires. *NANO LETTERS*, **6**(8): 1808–1811.
- Ishitani, T. y Sato, M. (2000). New concept of information resolution in scanning electron microscope images. *Ultramicroscopy*, **84**: 199–211.
- Jinhua, C., Chengshan, X., Huizhao, Z., Lixia, Q., Hong, L., y Zhaozhu, Y. (2008). Synthesis of GaN Nanowires by Tb Catalysis. *Applied Surface Science*, **254**: 4716–4719.
- Joy, D. C. (1997). Scanning electron microscopy for materials characterization. *Solid State and Materials Science*, **2**: 465–468.
- Lai, S. L., Guo, J. Y., Petrova, V., Ramanath, G., y Allen, L. H. (1996). Size-dependent melting properties of small tin particles: Nanocalorimetric measurements. *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 99–102.
- Lee, R. E. (1993). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Prentice-Hall, New Jersey, USA.
- Lee, S.-K., Choi, H.-J., Pauzauskie, P., Yang, P., Cho, N.-K., Park, H.-D., Suh, E.-K., Lim, K.-Y., y Lee, H.-J. (2004). Gallium nitride nanowires with a metal initiated metal-organic chemical vapor deposition (mocvd) approach. *Phys. Stat. Sol B*, **241**(12): 2775–2778.
- Lide, D. R., editor (2007). *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 87mo edición.
- Liu, L. y Edgar, J. H. (2002). Substrates for Gallium Nitride Epitaxy. *Materials Science and Engineering:R*, **37**(3): 61 – 127.

- Manasevit, H. M., Erdamann, F. M., y Simpson, W. I. (1971). The Use of Metalorganics in the Preparation of Semiconductor Materia. IV: The Nitrides of Aluminium and Gallium. *J. Electrochem. Soc.*, **118**(11): 1864–1868.
- Maoqui, H., Peizhen, Z., Noor, M. S., Gary, L. H., Joshua, B. H., Randy, J., Wendy, L. S., y Lourdes, S.-R. (2001). Growth of GaN Nanowires by Direct Reaction of Ga With NH₃. *Crystal Growth*, **231**: 357–365.
- Maruska, H. P. y Tlejen, J. J. (1969). The preparation and Properties of Vapor-Deposited Single-Crystal-Line GaN. *Appl. Phys. Lett*, **15**: 327–329.
- Mohammad, S. N. (2009). Why Droplet Dimension Can Be Larger Than, Equal to, or Small than the Nanowire Dimension. *J. App. Phys.*, **106**: 104311–104322.
- Neumayer, D. A. y Ekerdt, J. G. (1996). Growth of group iii nitrides. a review of precursors and techiques. *Chem. Mater*, **8**: 9–25.
- Newbury, D. E. y Williams, D. B. (2000). The electron microscope: The materials characterization tool of the millennium. *Acta Mater.*, **48**: 323–346.
- Park, H. D. y Prokes, S. (2007). Study of the initial nucleation and grow of catalyst-free inas and ge nonowires. *Appl. Phys. Lett*, **90**: 2031040–2031042.
- Perlin, P. y Gorczyca., I. (1992). Pressure studies of Gallium Nitride: Crystal Growth and Fundamental Electronic Properties. *J. Phys. Rev. B.*, **45**(23): 13307–13313.
- Perry, R. H. y Chilton, C. H., editores (2007). *Chemical Engineer Handbook*. Mac Graw Hill Book, octava edición.
- Sakai, H. (1996). Surface-induced melting of small particles. *Surface Science*, **351**: 285–291.
- Shi, F. y Xue, C. (2011). Influence of reaction time on growth of gan nanowires fabricated by cvd method. *J. Mater Sci: Mater Electron*, páginas 0370–0374.
- Simpkins, B. S., Ericson, L., Stroudb, R. M., Pettigrewc, K. A., y Pehrsson, P. E. (2006). Gallium Based Catalysts for Growth of GaN Nanowires. *Crystal Growth*, **290**: 115–120.
- Smart, L. y Moore, E. (1995). *Química del Estado Sólido*. Addison-Wesley, Londres, Inglaterra.
- Wong-Ng, W., McMurrie, H. F., Hubbard, C. R., y Mighell, A. D. (2001). JCPDS-ICDD Research Associateship (Cooperative Program with NSS-NIST. *J. Res. Natl. Inst. Stand Technol.*, **106**: 1013–1028.
- Xia, H., Xia, Q., y Ruoff., A. L. (1993). Hight-Pressure Structure of Gallium Nitride: Wurtzite-Rocksalt Phase Transition. *Phys. Rev. B*, **47**(19): 12925–12932.

- Xu, B.-S., Zhai, L.-Y., Liang, J., Ma, S.-F., Jia, H.-S., y Liu, X.-G. (2006). Synthesis and characterization of high purity gan nanowires. *Journal of Crystal Growth*, **291**: 34–39.
- Yoshida, S., Misawa, S., Fujii, Y., Takada, S., Hayakawa, H., Gonda, S., y Itoh, A. (1979). Reactive Molecular Beam Epitaxy of Aluminium Nitride. *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**: 990–993.
- Yoshida, S., Misawa, S., y Gonda, S. (1983). Improvements on the Electrical and Luminescent Properties of Reactive Molecular Beam Epitaxially Grown GaN Films by Using AlN-Coated Sapphire Substrates. *Appl. Phys. Lett*, **42**: 427–429.