

Crecimiento por el método VS y caracterización luminescente de nanoestructuras de ZnS y ZnS:In



B. Sotillo, P. Fernández y J. Piqueras
Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas,
Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España

Introducción

- Las nanoestructuras de semiconductores II-VI han atraído gran interés en los últimos años debido a su gran variedad de morfologías y de posibles aplicaciones. Entre las más interesantes se encuentran las aplicaciones optoelectrónicas, gracias a su zanja de energía prohibida directa. En especial, el ZnS es el semiconductor II-VI que presenta una mayor zanja de energía prohibida: 3.72 eV para la fase cúbica y 3.77 eV para la fase hexagonal. Esto lo convierte en un semiconductor con propiedades únicas y que puede tener aplicaciones en numerosas áreas como la óptica, la electrónica, la fotocatálisis, la biomedicina, etc [1].
- Las propiedades de las micro- y nanoestructuras semiconductoras también pueden alterarse al incorporar un dopante. En este caso, hemos comprobado como el In, elemento de la columna III, cambia la morfología y la emisión luminiscente de las estructuras de ZnS.

Desarrollo experimental

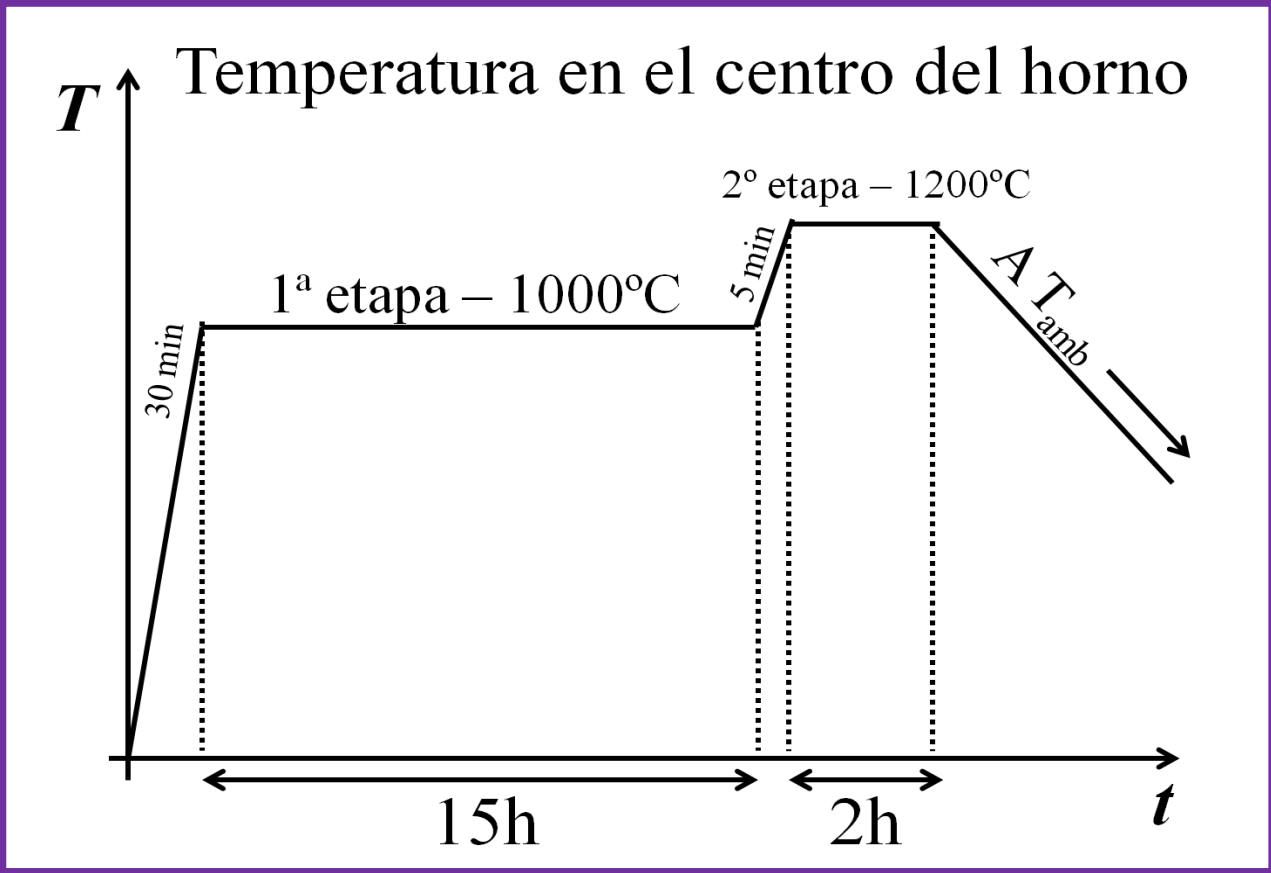
- Se ha empleado el método vapor-sólido (VS) para crecer las nanoestructuras de ZnS. Los tratamientos se realizan en un horno tubular horizontal en el que se hace un vacío previo del orden de 10^{-2} mbar para evitar la oxidación del material. Cuando se ha alcanzado dicho vacío, se hace pasar un flujo de gas de manera que en el interior del horno se mantenga una presión constante de N_2 del orden de 900 mbar.

- Material de partida

Muestra tipo	Contenido	Molido
A	ZnS	No
B	ZnS + 1.5% at. de In	5h
C	ZnS + 3.1% at. de In	5h
D	ZnS + 4.7% at. de In	5h

- Los polvos se prensan en forma de pastilla y se colocan en el centro del horno, donde la evaporación de material es más eficiente.

Los tratamientos térmicos se realizan en dos etapas



- Las propiedades ópticas de las estructuras se han estudiado mediante medidas de catodoluminiscencia (CL). Además, se han realizado medidas de microanálisis de rayos X (EDX), espectroscopía Raman y difracción de rayos X (XRD).

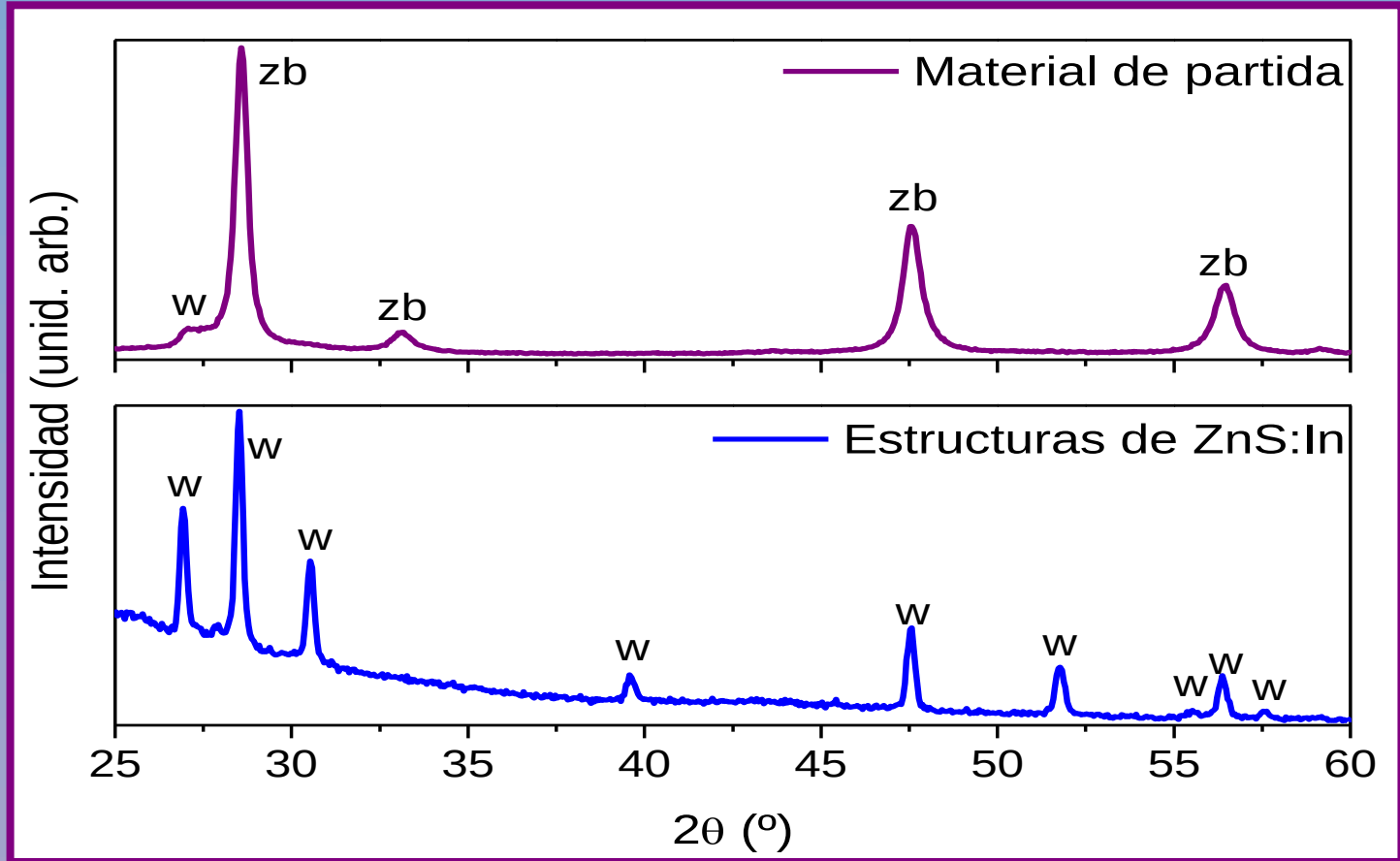
Resultados

MORFOLOGÍA

- El flujo de N_2 introducido favorece el transporte del material evaporado hacia las dos zonas más frías del horno.
- La morfología de las estructuras depende de la temperatura de depósito.

XRD

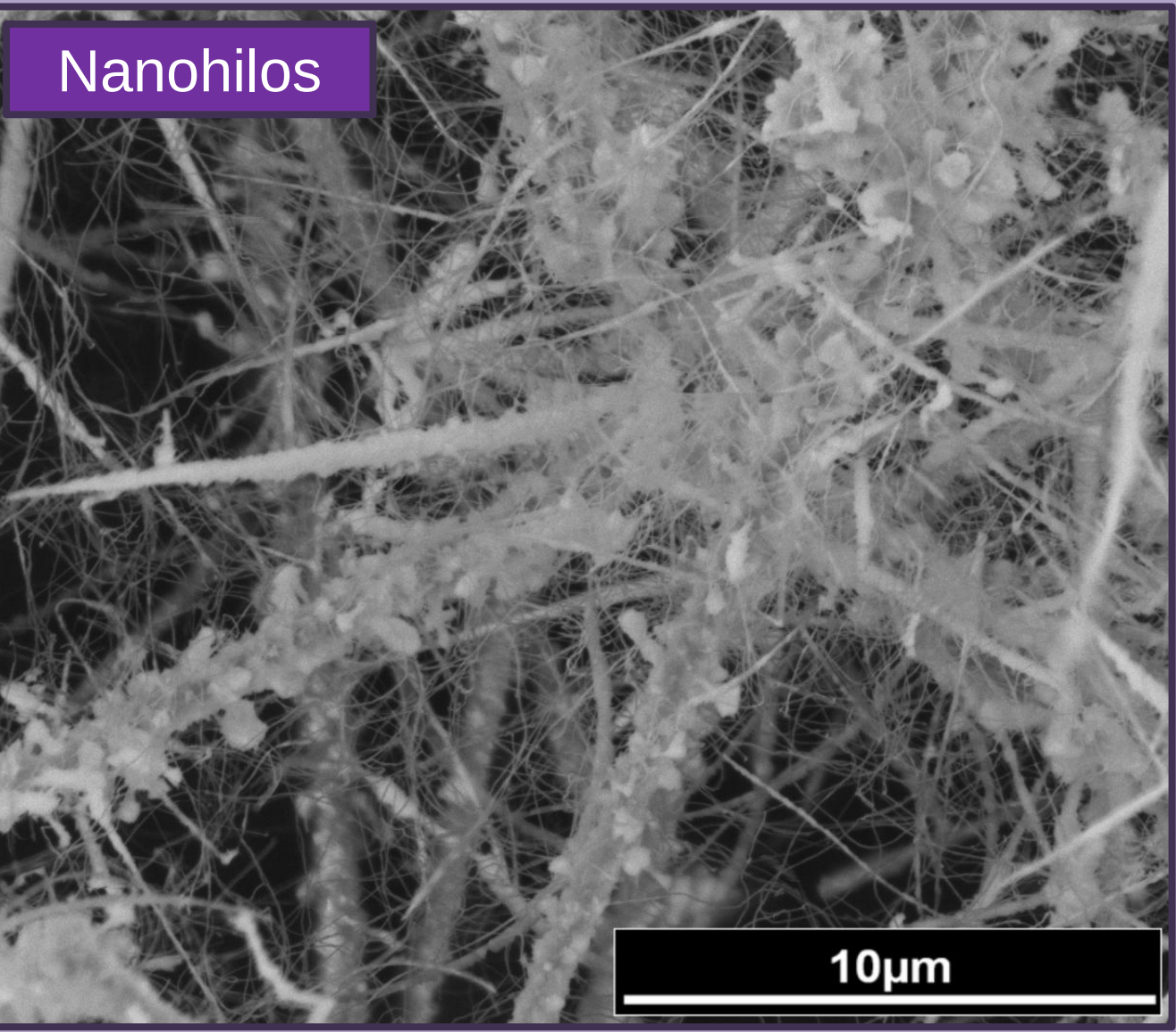
- A partir de los diagramas de difracción de rayos X, se sabe que el ZnS de partida se encuentra principalmente en fase zinc-blenda (cúbica).
- Después de los tratamientos, las estructuras presentan estructura wurtzita (hexagonal).



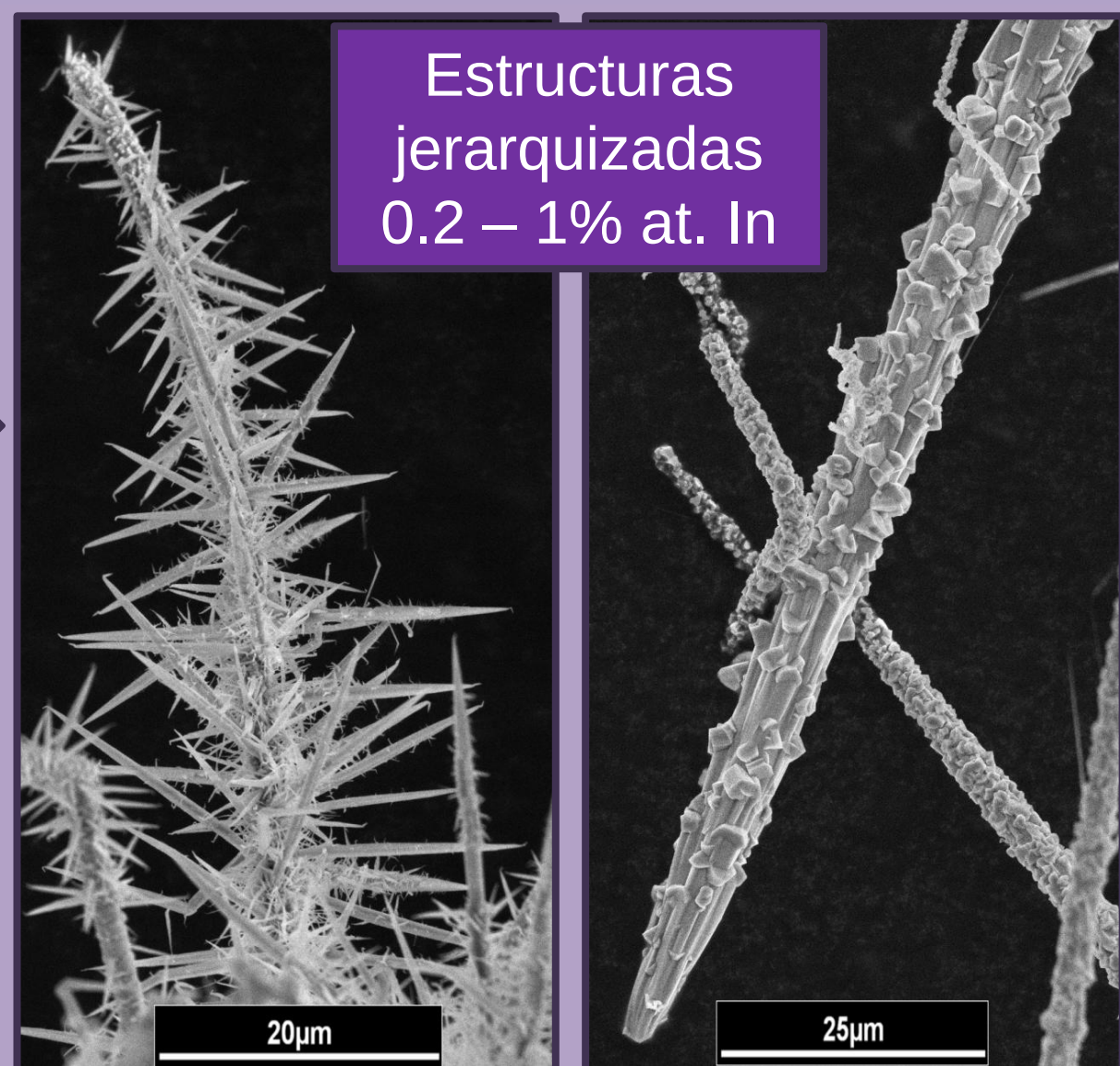
- Los nanohilos son las estructuras predominantes en el ZnS puro. Éstos crecen a partir de barras.
- Al aumentar la cantidad de In inicial, los hilos pasan a ser agujas (hacia 500°C) o cristalitas de forma irregular pero bien facetados (hacia 800°C).
- Un incremento aún mayor en la cantidad de In inicial hace que las estructuras dominantes sean placas entrelazadas de entre 100 y 200 nm de grosor. Estas placas son muy similares a las que se obtienen en ZnO:In [2], y su cantidad aumenta drásticamente al aumentar la cantidad de In inicial.

1º intervalo de temperaturas de depósito (500-800°C)

ZnS puro

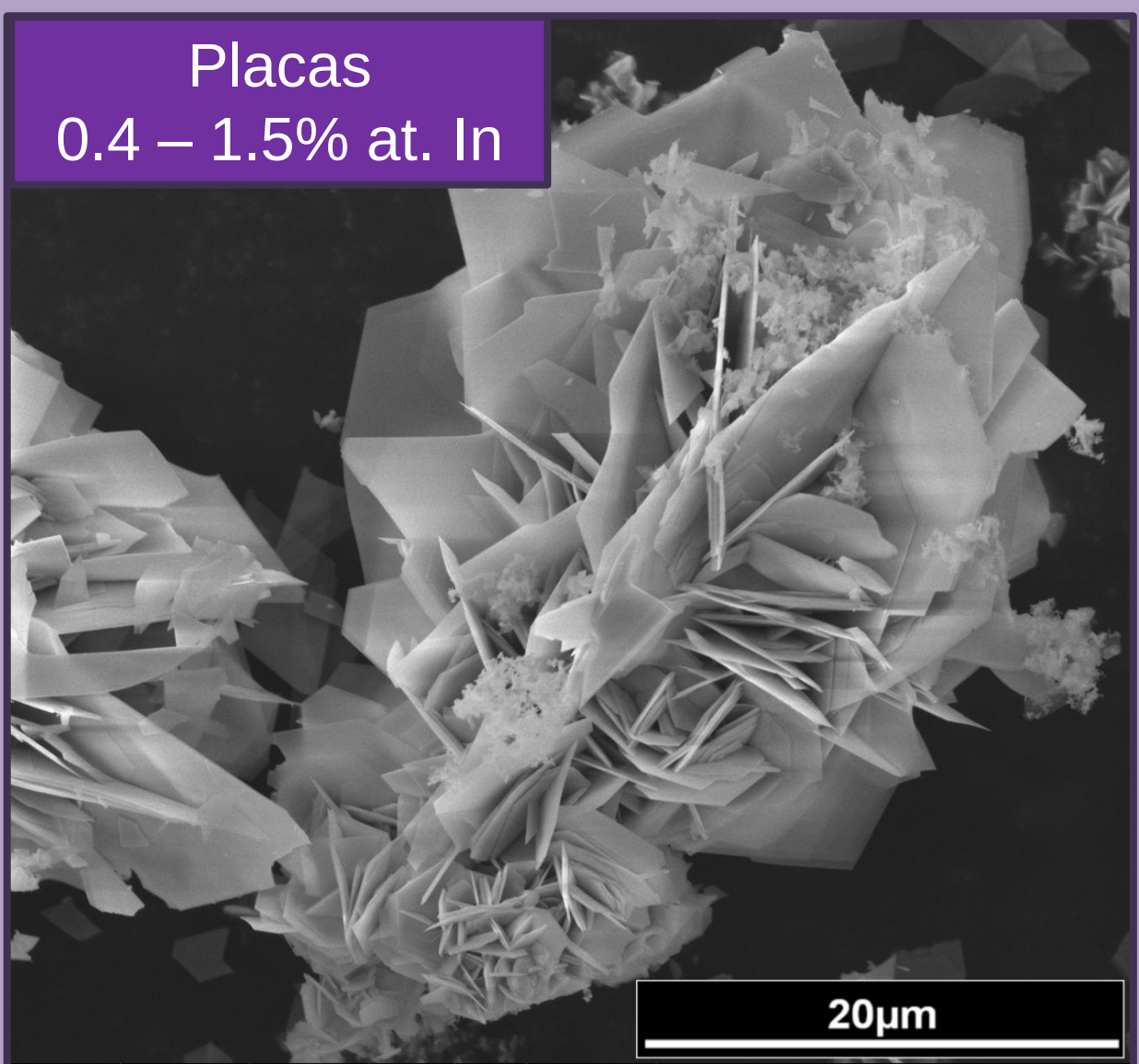


ZnS: In



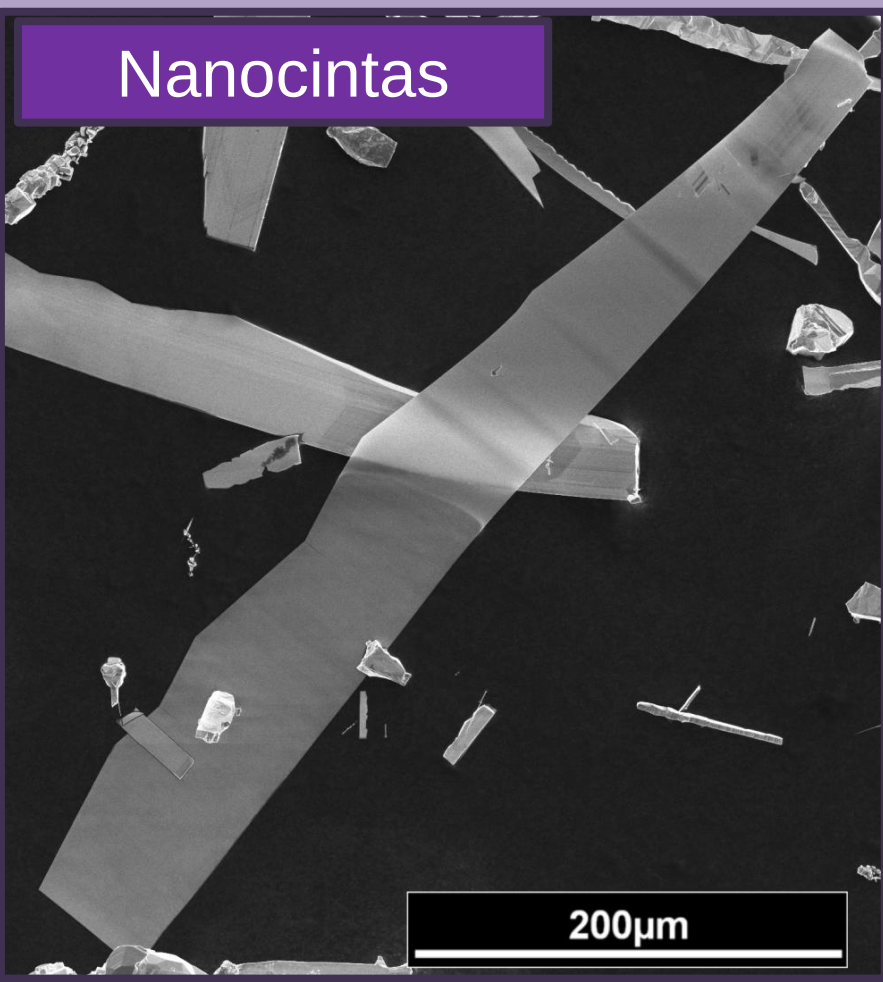
Placas

0.4 - 1.5% at. In

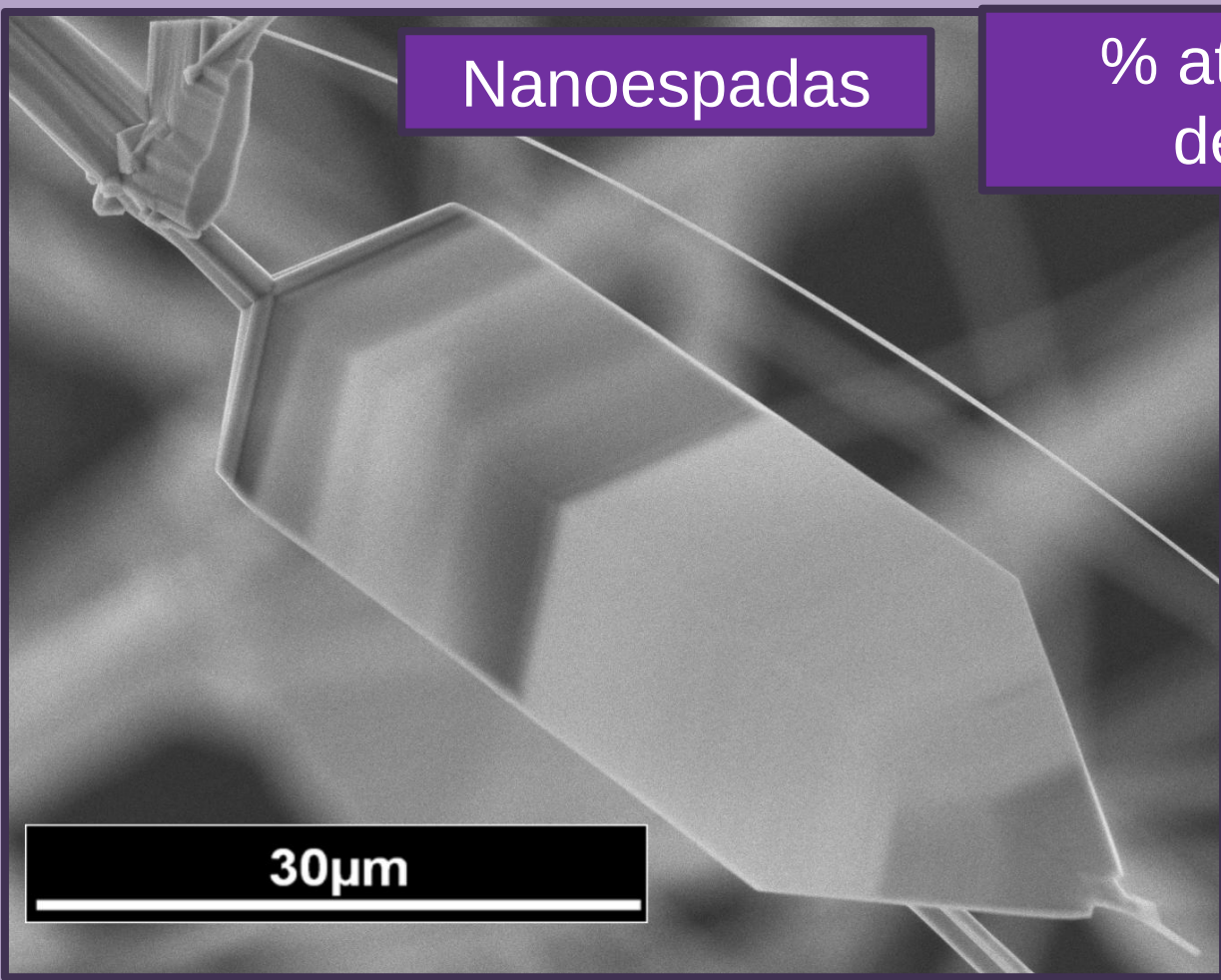


2º intervalo de temperaturas de depósito (850-900°C)

ZnS puro



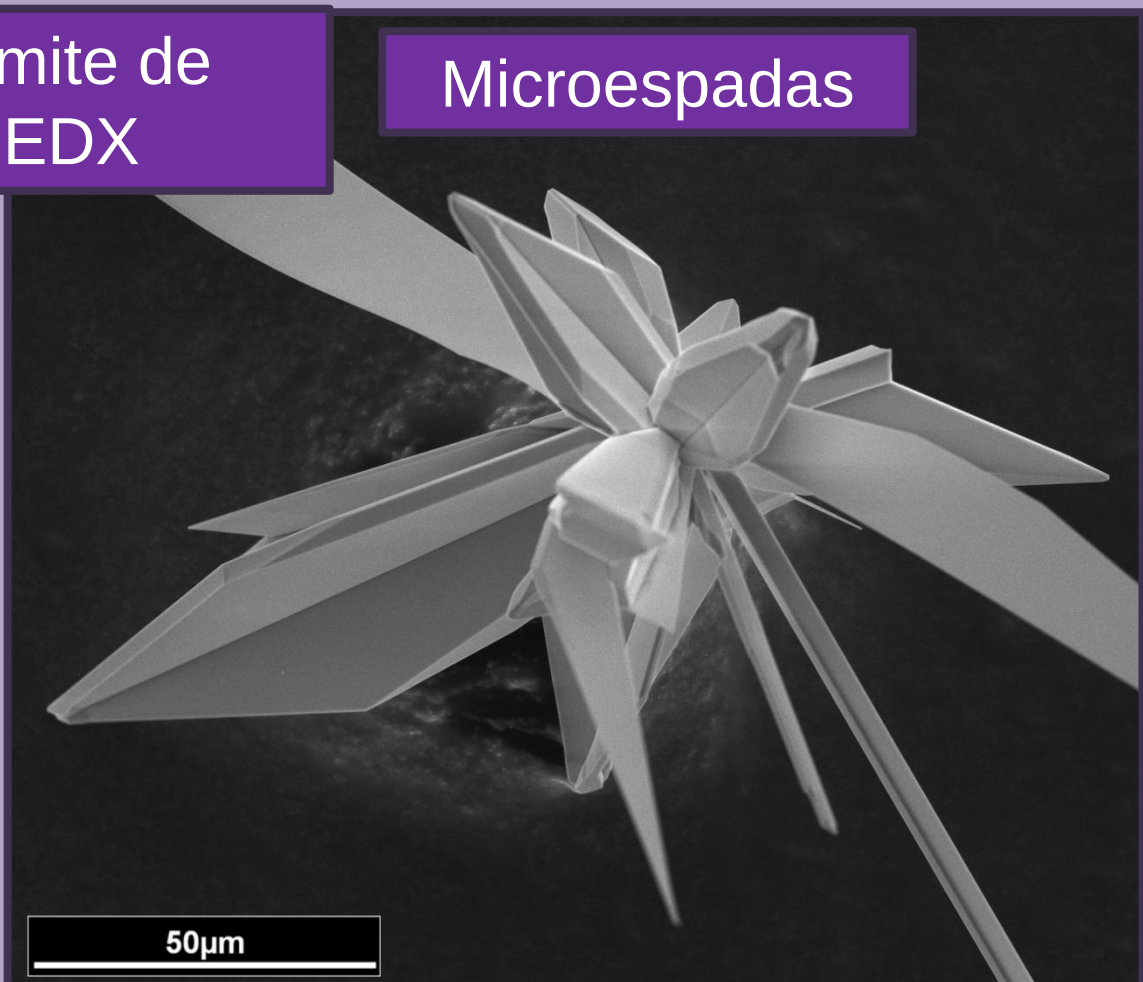
ZnS: In



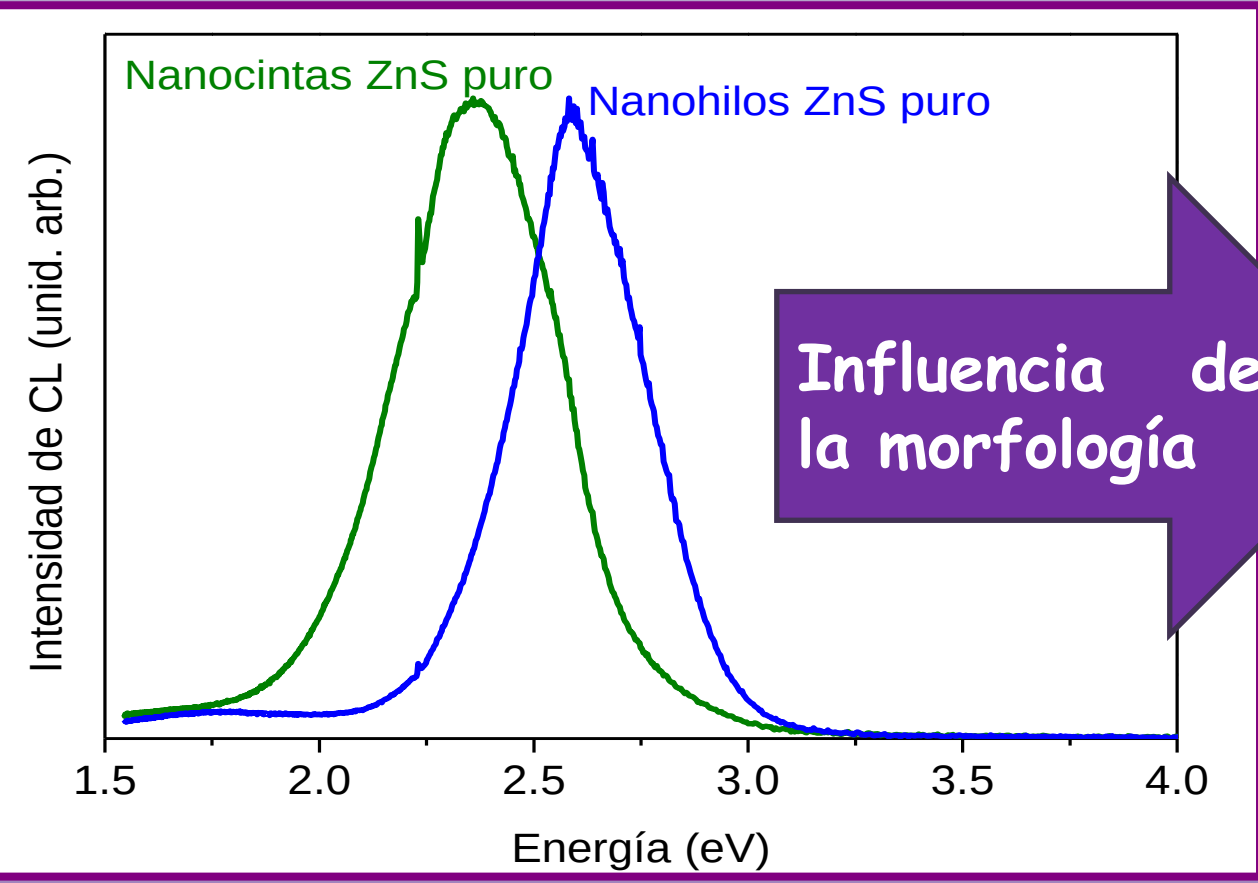
Nanoespadas

% at. en el límite de detección EDX

Microespadas

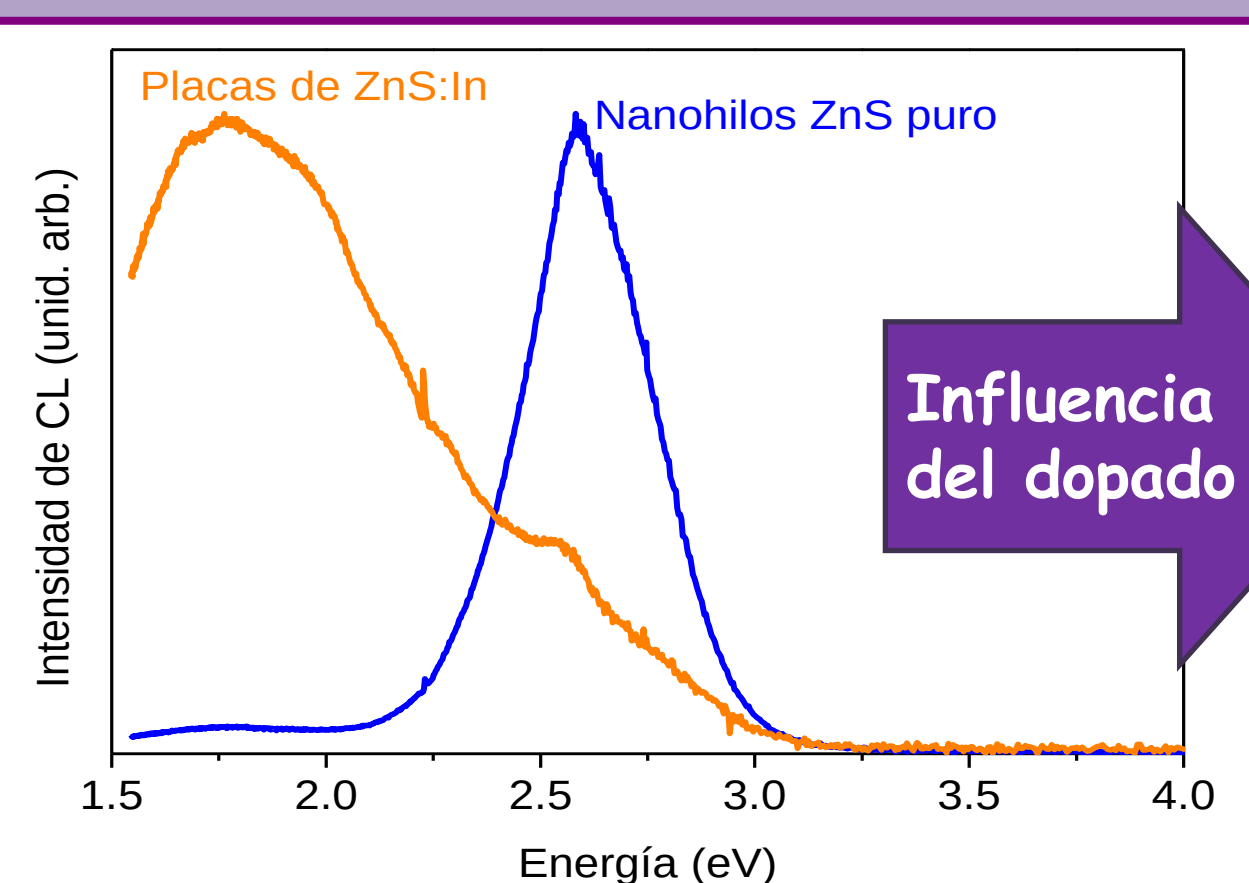


CL



Influencia de la morfología

- Los espectros de CL de los nanohilos de ZnS puro presentan el máximo de emisión en torno a 2.6 eV (emisión azul celeste auto-activada propia del ZnS [3]).
- En las nanocintas de ZnS puro pasa a dominar una banda verde en 2.4 eV (asociada a vacantes, tanto de Zn como de S [3]).
- El espectro de CL en las estructuras de ZnS puro presenta una fuerte dependencia con la temperatura de crecimiento, asociada a diferencias en la estructura de defectos.



Influencia del dopado

- En todas las estructuras de ZnS:In se observa un dominio de una banda con el máximo entre 2.0 y 1.5 eV, que ya se ha asociado en otros trabajos a la presencia de In [4].

Conclusiones

- Hemos conseguido crecer micro- y nanoestructuras de ZnS puro y ZnS:In mediante el método VS.
- Mientras que en el ZnS puro aparecen nanohilos y nanocintas, la presencia de In induce la formación de estructuras jerarquizadas y favorece el crecimiento lateral o 2D del ZnS formando placas.
- La emisión de CL del ZnS puro depende principalmente de la temperatura de crecimiento, y es característica de la estructura de defectos del material.
- En el ZnS:In aparece una emisión nueva entre 2.0 y 1.5 eV asociada a la incorporación del In.

Referencias

- [1] Fang, X. et al., Progress in Materials Science, 56, 175-287, 2011.
- [2] Alemán, B. et al., J. Crys. Growth 312, 3117-3121, 2010.
- [3] Sotillo, B. et al., J. Crys. Growth 348, 85-90, 2012.
- [4] Koelmans, H., J. Phys. Chem. Solids 17, 69-79, 1960.

Este trabajo ha sido financiado por el MICINN (Proyectos MAT2009-07882 y CSD2009-0013). B. Sotillo quiere agradecer también la financiación del Ministerio de Educación de España (Subprograma FPU).