

# Síntesis y caracterización de nanoestructuras complejas de óxidos semiconductores

Manuel Alonso Orts

Departamento de Física de Materiales, Facultad de CC. Físicas, UCM.

Tutores: Emilio Nogales Díaz y Bianchi Méndez Martín

*En este trabajo se han crecido micro- y nanoestructuras complejas de óxido de galio ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) mediante el método de evaporación térmica. Se ha caracterizado su morfología, composición química, luminiscencia, modos de vibración y composición superficial mediante distintas técnicas de análisis. Las estructuras consisten en: nanohilos cruzados de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> y nanohilos de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> parcial o totalmente recubiertos de SnO<sub>2</sub>. Se han realizado imágenes de HRTEM, espectros de catodoluminiscencia (CL) y espectros Raman. Además, a partir de medidas de XPS se observó una fina capa de SnO<sub>2</sub> en las muestras recubiertas por partículas de SnO<sub>2</sub>. Con todo ello, se obtienen de forma controlada dos tipos de estructuras complejas formadas por dos óxidos semiconductores, con potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.*

## 1. Introducción

El  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un óxido conductor transparente cuyas propiedades en forma nanoestructurada han suscitado un gran interés durante las últimas décadas. La variedad de estructuras obtenidas y el aprovechamiento de sus propiedades intrínsecas (gran estabilidad química y térmica, ancho *band gap* de unos 4.8 eV, control de la conductividad eléctrica mediante dopado, propiedades de luminiscencia sintonizables...) han permitido el desarrollo de aplicaciones en la rama de la optoelectrónica: desde sensores de gases de alta temperatura hasta fotodetectores [1]. El dopado con elementos como el Sn o el Li permite modificar sus propiedades físicas, por ejemplo mejorando su conductividad, además de controlar las dimensiones y la morfología de las micro- y nanoestructuras obtenidas [2]. El SnO<sub>2</sub> es un óxido conductor de menor *band gap* que el Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.6 eV) cuyas propiedades en la nanoescala también han sido muy estudiadas y han dado lugar a aplicaciones como baterías recargables de litio, entre otras [3]. En este trabajo, se analizan las propiedades de micro- y nanoestructuras complejas basadas en nanohilos de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub> obtenidas por un proceso de evaporación - solidificación bajo distintas condiciones iniciales. Se analiza su morfología, composición y propiedades físicas mediante varias técnicas analíticas con gran resolución espacial.

## 2. Método experimental

La síntesis de las nanoestructuras se realizó mediante tratamiento térmico, basándose en el mecanismo de crecimiento vapor-sólido (VS). Se obtuvieron estructuras complejas en tres muestras colocando Ga metálico y polvos de SnO<sub>2</sub> sobre tres pastillas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que actuaron como sustrato. Se calentó cada muestra en un horno tubular hasta 1500°C en presencia de un flujo de Ar de 0.8 l/min en las siguientes condiciones:

- Muestra G1: 16 horas en presencia de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Muestra G2: 16 horas.
- Muestra G3: 8 horas.

Posteriormente, las nanoestructuras de cada muestra se depositaron sobre un sustrato de Si para facilitar su caracterización individual. Además, como referencia, se trataron de forma similar una pastilla de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una de SnO<sub>2</sub>.

La caracterización morfológica se hizo mediante electrones secundarios en el microscopio electrónico de barrido (SEM) LEICA Stereoscan 440. Se obtuvieron mapas de composición por espectroscopía de dispersión de rayos X en energías (EDX) así como espectros de catodoluminiscencia (CL) en el mismo SEM.

El análisis mediante espectroscopía Raman se llevó a cabo en un microscopio Confocal Horiba Jobin Yvon, LabRAM HR800. La excitación se llevó a cabo con un láser UV de He-Cd (325 nm).

La síntesis y la caracterización explicadas hasta este punto se hicieron en el Laboratorio del grupo de Física de Nanomateriales Electrónicos; [www.finegroup.es](http://www.finegroup.es).

La caracterización estructural se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en un TEM JEOL 3000F, en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.

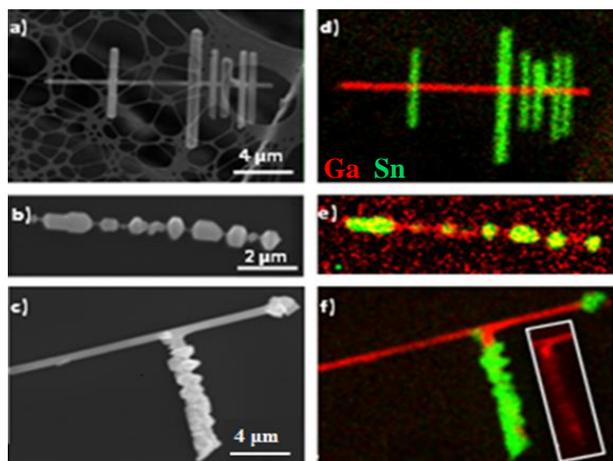
La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) se realizó en la línea *Escamicroscopy* del sincrotrón *Elettra* (Trieste, Italia) durante una breve estancia en febrero de 2016.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Imágenes SEM y mapas EDX

Mediante imágenes de electrones secundarios en el SEM y mapas EDX se analizó la morfología y la composición de las estructuras obtenidas a partir de las tres condiciones de crecimiento iniciales.

La figura 1 muestra imágenes SEM representativas de los tres tipos de estructuras obtenidas y mapas de composición EDX de las mismas, en las que el Ga se representa en rojo y el Sn en verde. La muestra G1 (figuras 1a y 1d) presenta estructuras cruzadas formadas por hilos de SnO<sub>2</sub> de varias micras de longitud y varios centenares de nm de grosor sobre un hilo central de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de varias decenas de micras de longitud y grosor similar a los hilos cruzados. La arquitectura de hilos cruzados de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> se ha publicado recientemente [4]. La muestra G2 (figuras 1b y 1e) presenta estructuras tipo “brocheta”; con partículas de menos de 1 μm de SnO<sub>2</sub> sobre el tronco de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de dimensiones menores que en la muestra G1. La muestra G3 presenta también estructuras del tipo de la G2, aunque con recubrimientos mayores. Por ejemplo, se muestra una estructura tipo T (figuras 1c y 1f); con un tronco de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de dimensiones similares a la muestra G1 y una rama de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recubierta casi totalmente por partículas de SnO<sub>2</sub>.



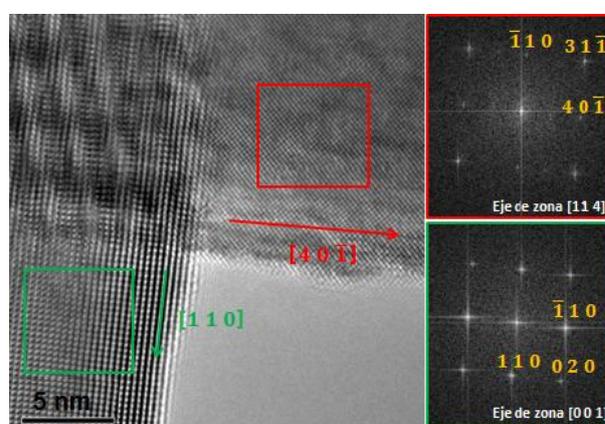
**Figura 1.** (a) – (c) Imágenes SE de una estructura representativa de las muestras (a) G1 (b) G2 y (c) G3. (d)-(f) Mapas de composición EDX de las mismas estructuras de (a)-(c) respectivamente. En rojo, mapa EDX del Ga y en verde, del Sn. El inset en la fig. 1(f) muestra la presencia del tronco de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la zona recubierta casi totalmente por partículas de SnO<sub>2</sub>, lo cual da lugar a una estructura tipo *core-shell*.

#### 3.2 Análisis HRTEM

Mediante microscopía electrónica de transmisión se ha analizado la orientación cristalina de los nanohilos cruzados (muestra G1), obteniendo las direcciones de crecimiento de ambos hilos. Mediante espectroscopía de rayos X en el TEM se ha analizado con más detalle la composición de los nanohilos cruzados de SnO<sub>2</sub>.

La figura 2a muestra una imagen de alta resolución HRTEM de la estructura de la figura 1a. La imagen revela la alta calidad cristalina de ambos hilos. A partir de las transformadas de Fourier (FFT), indexando de acuerdo con las estructuras cristalinas monoclinica del Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y rutilo del SnO<sub>2</sub>, se dedujeron los planos cristalinos expuestos (figuras 2b y 2c) y con ellos la dirección de crecimiento del Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el nanohilo central y del SnO<sub>2</sub> en el nanohilo cruzado.

Para el nanohilo de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtuvo la dirección de crecimiento  $[4\ 0\ \bar{1}]$  mientras que para el nanohilo cruzado de SnO<sub>2</sub> se obtuvo la dirección de crecimiento  $[\bar{1}\ 1\ 0]$ . En trabajos posteriores a la presentación de este TFM, se obtuvieron direcciones de crecimiento distintas para el nanohilo central de las estructuras G2 y G3, lo que ayudó a la interpretación del distinto crecimiento de este tipo de estructuras respecto a las estructuras del tipo de la G1.



**Figura 2.** Análisis HRTEM de la muestra G1 (a) Imagen HTREM de la estructura de la figura 1a, mostrando las direcciones de crecimiento del hilo de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en rojo) y el hilo cruzado de SnO<sub>2</sub> (en verde) y las zonas utilizadas para las FFT (recuadros rojo y verde) (b) FFT del área seleccionada hilo de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicando los planos obtenidos y el eje de zona (c) FFT del área seleccionada del hilo cruzado de SnO<sub>2</sub>, indicando los planos obtenidos y el eje de zona.

Mediante espectroscopía EDX en el TEM, se obtuvo que, en la estructura G1, las ramas de SnO<sub>2</sub> están dopadas con un (1.6 - 2.7) % de Ga.

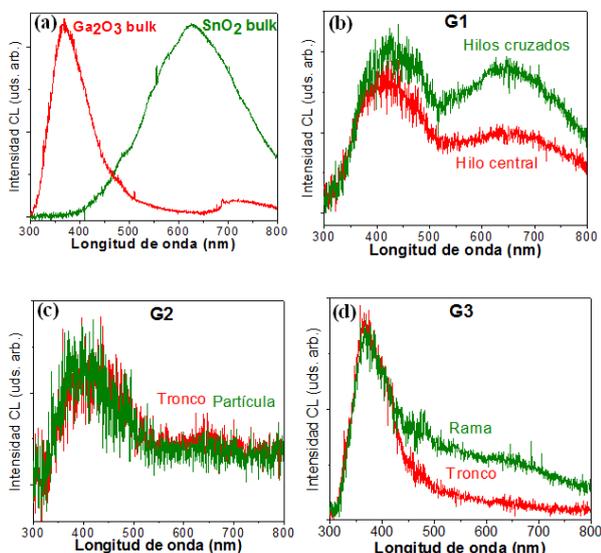
#### 3.3 Espectros de CL

La luminiscencia de las tres muestras se estudió mediante espectroscopía de catodoluminiscencia en el SEM.

La figura 3a muestra los espectros de luminiscencia de las muestras de referencia Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub> masivas. El espectro de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> masivo (en rojo) presenta una banda azul-UV centrada en 370 nm. El espectro del SnO<sub>2</sub> (en verde) muestra una banda ancha naranja centrada en 630 nm. Ambas bandas son las habituales en estos óxidos y se deben a mecanismos de recombinación entre niveles

asociados a sus defectos nativos [1, 5].

Las figuras 3b, 3c y 3d muestran espectros de CL obtenidos en estructuras individuales representativas de las muestras G1, G2 y G3, respectivamente.



**Figura 3.** Espectros de catodoluminiscencia de (a) una muestra masiva de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (rojo) y de  $\text{SnO}_2$  (verde). (b) una estructura representativa de la muestra G1 (c) una estructura representativa de la muestra G2 (d) una estructura representativa de la muestra G3, en particular, la de la figura 1f.

En el espectro del hilo central de la estructura de la muestra G1 se observa que la banda correspondiente al  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (azul-UV) es la dominante mientras que en el de los hilos cruzados aumenta la intensidad relativa de la banda de  $\text{SnO}_2$  (naranja) respecto a la de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . En este último espectro, la banda de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  sigue siendo muy intensa, debido a la resolución de la técnica (aprox.  $1 \mu\text{m}$ ) junto con una mayor eficiencia de emisión del  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  respecto al  $\text{SnO}_2$ .

En los espectros de CL de las muestras G2 y G3, domina la banda azul-UV tanto en la zona de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  como en las partículas de  $\text{SnO}_2$ . La emisión de las partículas de  $\text{SnO}_2$  da lugar también a la banda naranja característica de este óxido en la muestra G3, aunque de forma más débil que en la muestra G1.

En algunos microcristales de  $\text{SnO}_2$  se ha observado una banda de emisión en el rango azul-UV debida a estados superficiales característicos de ciertas facetas de este óxido [6]. Además, debido a la resolución espacial de la técnica y a la profundidad de penetración del haz de electrones (según la fórmula de Kanaya-Okayama [7], es de  $1.3\text{-}2.1 \mu\text{m}$  para  $15\text{-}20 \text{ kV}$ , mayor que el grosor de los cristales), la contribución del  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  no es despreciable en los espectros tomados en las partículas de  $\text{SnO}_2$ , especialmente en la estructura de la muestra G2, donde la densidad de partículas de  $\text{SnO}_2$  es menor que en la G3.

Por tanto, la banda de emisión en el rango azul-UV en las

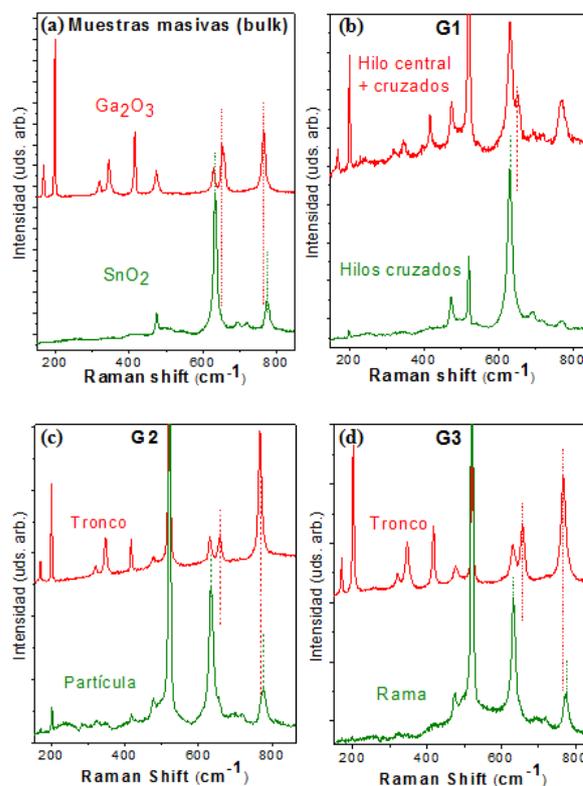
estructuras de las muestras G2 y G3 puede ser el resultado de las contribuciones tanto de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  como de  $\text{SnO}_2$ .

### 3.4 Espectros Raman

Los modos de vibración del material masivo de referencia y de las muestras nanoestructuradas se obtuvieron mediante espectroscopía Raman. Para facilitar la comparación de los espectros Raman, en las figuras se indican con líneas de puntos las posiciones de dos modos de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  con energías próximas a los de  $\text{SnO}_2$ ; en torno a  $630 \text{ cm}^{-1}$  y en torno a  $770 \text{ cm}^{-1}$ .

La figura 4a muestra un espectro Raman de referencia de las muestras no nanoestructuradas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (en fase monoclinica) y de  $\text{SnO}_2$  (en fase rutilo). Los picos principales de ambas muestras coinciden con la literatura [8, 9].

Las figuras 4b, 4c y 4d muestran los espectros Raman locales de una estructura representativa de las muestras G1, G2 y G3 respectivamente. En la mayoría de los casos, no ha sido posible tomar un área exclusiva de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  o  $\text{SnO}_2$  debido al pequeño tamaño de las estructuras en relación con la resolución de la técnica, aunque sí tomar espectros en zonas mayoritariamente de uno u otro óxido.



**Figura 4.** (a) Espectro Raman de las muestras masivas (b)-(d) Espectro Raman local de (b) una estructura de la muestra G1 (c) una estructura de la muestra G2 (d) una estructura de la muestra G3.

Como era de esperar, en las zonas de  $\text{SnO}_2$  (espectros verdes) domina el pico de  $633 \text{ cm}^{-1}$  mientras que en las

zonas con poco SnO<sub>2</sub> (espectros rojos) domina el pico de 198 cm<sup>-1</sup> (correspondiente al Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fase monoclinica). A diferencia de los espectros de la figura 4a, aparece un pico en 520 cm<sup>-1</sup>, característico del sustrato de Si donde se depositaron las estructuras [10].

Los espectros en las nanoestructuras complejas muestran picos bien definidos, lo que indica una alta calidad cristalina de las nanoestructuras de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>.

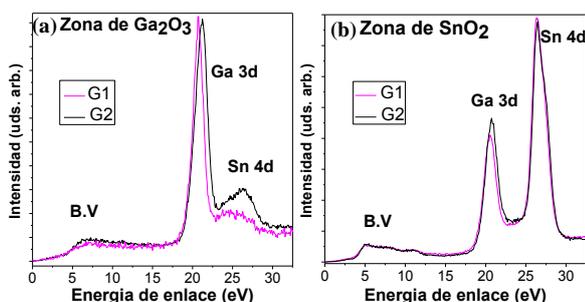
### 3.5 XPS

Se realizó un estudio de la superficie de los nanohilos cruzados y de las estructuras tipo “brocheta” mediante la técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X con resolución espacial. Las medidas se realizaron en el sincrotrón *Elettra*, en la línea *Escamicroscopy*. La figura 5 muestra los espectros XPS de alta resolución en el rango de energías de los niveles del *core* Ga 3d y Sn 4d obtenidos en estructuras representativas de las muestras G1 (de hilos cruzados) y G2 (tipo “brocheta”). En los espectros los efectos de carga están corregidos mediante el calibrado con el pico de C 1s (284.8 eV) residual.

En la figura 5a se representan los espectros tomados en los hilos de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El pico principal, centrado en 21 eV corresponde a la línea Ga 3d. Además, en la estructura de la muestra G2, aparece un pico a 26 eV, que corresponde a la línea Sn 4d [2].

La técnica XPS tiene una mayor sensibilidad superficial que las técnicas EDX y CL debido a que se analizan fotoelectrones emitidos por la muestra, cuyo camino libre medio en el sólido es muy inferior al tamaño del volumen de generación en un SEM. La presencia del pico Sn 4d en la zona de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la estructura de la muestra G2 sugiere que en su tronco hay una capa fina de SnO<sub>2</sub>, que podría tener relación con el distinto modelo de crecimiento en las muestras G1 y G2.

En la figura 5b domina el pico correspondiente al Sn 4d. Además, aparece el pico correspondiente al Ga 3d debido a que las estructuras de SnO<sub>2</sub> están dopadas con Ga, como se comentó en la sección 3.2 para la muestra G1. La intensidad relativa del pico de Ga 3d es ligeramente superior en la estructura de la muestra G2 que en la estructura de la muestra G1.



**Figura 5.** Comparativa de los espectros locales de XPS entre las muestras G1 y G2 de una (a) zona de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) zona de SnO<sub>2</sub>.

## 4. Conclusiones

Se han obtenido micro- y nanoestructuras complejas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub>. Cuando el crecimiento se produce en presencia de polvos de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, las nanoestructuras son cruzadas (figura 1a). Cuando no es así, las nanoestructuras tienen un recubrimiento bajo (figura 1b) o alto (figura 1c) de partículas de SnO<sub>2</sub>. En la muestra G1, las estructuras cruzadas de SnO<sub>2</sub> están dopadas con Ga, y las direcciones de crecimiento del Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y del SnO<sub>2</sub> son la [4 0  $\bar{1}$ ] y la [1 1 0] respectivamente.

Las nanoestructuras cruzadas (muestra G1) presentan unos espectros de CL bien diferenciados en la zona de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de SnO<sub>2</sub> mientras que, en las nanoestructuras recubiertas (muestras G2 y G3), la señal CL es mayoritariamente azul-UV en toda la estructura. Para las tres nanoestructuras complejas, se obtienen espectros Raman diferenciados de cada una de las estructuras cristalinas, que además indican una alta calidad cristalina en todas ellas. Los espectros de XPS en las estructuras representativas de la muestra G2 sugieren la presencia de una capa fina de SnO<sub>2</sub> en todo el tronco de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Referencias

- <sup>1</sup> Kumar, S., & Singh, R. (2013) *Phys. status solidi RRL*, 7, 781-792.
- <sup>2</sup> López, I., Nogales, E., Méndez, B., Piqueras, J., Peche, A., Ramírez-Castellanos, J., & González-Calbet, J. M. (2013). *J. Phys. Chem. C*, 117, 3036-3045.
- <sup>3</sup> Lou, X. W., Wang, Y., Yuan, C., Lee, J. Y., & Archer, L. A. (2006). *Adv. Mater.*, 18, 2325-2329.
- <sup>4</sup> Martínez-Criado, G., Segura-Ruiz, J., Chu, M. H., Tucoulou, R., López, I., Nogales, E., B. Méndez & Piqueras, J. (2014). *Nano Lett.*, 14, 5479.
- <sup>5</sup> Prades, J. D., Arbiol, J., Cirera, A., Morante, J. R., Avella, M., Zanotti, L., ... & Sberveglieri, G. (2007). *Sens. Actuators B*, 126, 6-12.
- <sup>6</sup> Maestre, D., Ramírez-Castellanos, J., Hidalgo, P., Cremades, A., González-Calbet, J. M., & Piqueras, J. (2007). *European J. Inorg. Chem.* 11, 1544-1548.
- <sup>7</sup> Kanaya, K., & Okayama, S. (1972). *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 5(1), 43.
- <sup>8</sup> Lopez, I., Utrilla, A. D., Nogales, E., Mendez, B., Piqueras, J., Peche, A., Ramírez-Castellanos, J., & González-Calbet, J. M. (2012). *J. Phys. Chem. C*, 116, 3935-3943.
- <sup>9</sup> Lan, T., Li, C. W., & Fultz, B. (2012). *Phys. Rev. B*, 86(13), 134302.
- <sup>10</sup> Kolobov, A. V. (2000). *J. Appl. Phys.*, 87, 2926-2930.