

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS COMPLEJAS DE ÓXIDOS SEMICONDUCTORES

*M. Alonso-Orts**, *E. Nogales*, *B. Méndez*

Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040-Madrid, España, *manalo01@ucm.es

Resumen: Este artículo resume el trabajo fin de Máster realizado por Manuel Alonso Orts bajo la supervisión de Emilio Nogales y Bianchi Méndez. El objetivo ha sido el estudio de estructuras complejas combinando dos óxidos semiconductores, β -Ga₂O₃ y SnO₂, con posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos. Las micro- y nanoestructuras complejas de óxido de galio (β -Ga₂O₃) y óxido de estaño (SnO₂) se han crecido 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 Ga₂O₃-SnO₂ y nanohilos de Ga₂O₃ parcial o totalmente recubiertos de SnO₂. Se han realizado imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión de alta resolución (HRTEM), espectros de catodoluminiscencia (CL), espectros Raman y espectros de fotoelectrones de Rayos X (XPS).

Palabras clave: óxido de galio, óxido de estaño, nanoestructuras complejas, SEM, TEM, CL, Raman, XPS, optoelectrónica

1. INTRODUCCIÓN.

El β -Ga₂O₃ 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 SnO₂ es un óxido conductor de menor *band gap* (3.6 eV) que el Ga₂O₃ y 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 artículo se analizan las propiedades de micro- y nanoestructuras complejas basadas en el Ga₂O₃ y el SnO₂ 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.

Las nanoestructuras se sintetizaron mediante un tratamiento térmico, basándose en el mecanismo de crecimiento vapor-sólido (VS). Se obtuvieron estructuras complejas en tres muestras colocando Ga metálico y polvos de SnO₂ sobre tres pastillas de Ga₂O₃,

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 Cr₂O₃.
- 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 Ga₂O₃ y una de SnO₂.

La caracterización morfológica se realizó 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 realizaron en el Laboratorio del grupo de Física de Nanomateriales Electrónicos; www.finegroup.es.

La caracterización estructural se efectuó 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 SnO₂ de varios micrómetros de longitud y varios centenares de nanómetros de grosor sobre un hilo central de Ga₂O₃ de varias decenas de micrómetros de longitud y grosor similar a los hilos cruzados. La arquitectura de hilos cruzados de Ga₂O₃/SnO₂ se había publicado recientemente [4]. La muestra G2 (figuras 1b y 1e) presenta estructuras tipo “brocheta”; con partículas de menos de 1 μm de SnO₂ sobre el tronco de Ga₂O₃, de dimensiones menores que en la muestra G1. La muestra G3 presenta también estructuras del tipo de la G2, aunque con un recubrimiento más selectivo. Por ejemplo, se muestra una estructura tipo T (figuras 1c y 1f); con un tronco de Ga₂O₃ de dimensiones similares a la muestra G1 y una rama de Ga₂O₃ recubierta casi totalmente por partículas de SnO₂.

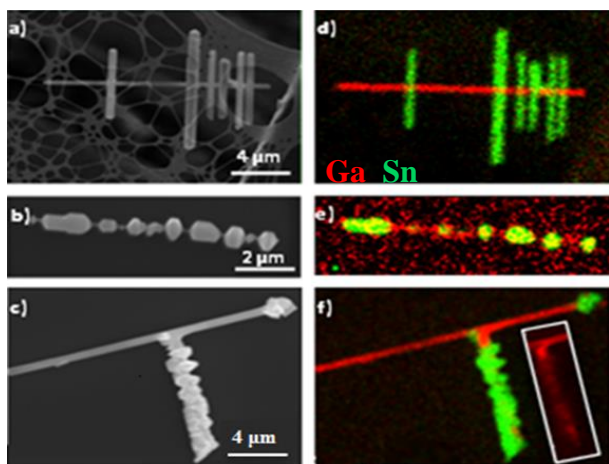


Figura 1. (a) – (c) Imágenes SE de una estructura representativa de las muestras (a) G1 (b) G2 y (c) G3. (d)-(f) Mapas de composición EDX de las mismas estructuras de (a)-(c) respectivamente. En rojo, mapa EDX del Ga y en verde, del Sn. El *inset* en la fig. 1(f) muestra la presencia del tronco de Ga₂O₃ en la zona recubierta casi totalmente por partículas de SnO₂.

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 del hilo central y de los hilos cruzados.

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 Ga₂O₃ y rutilo del SnO₂, se dedujeron los planos cristalinos expuestos (figuras 2b y 2c), y con ellos la dirección de crecimiento del Ga₂O₃ en el nanohilo central y del SnO₂ en el nanohilo cruzado.

Para el nanohilo de Ga₂O₃ se obtuvo la dirección de crecimiento $[4\ 0\ \bar{1}]$ mientras que para el nanohilo cruzado de SnO₂ la dirección de crecimiento obtenida es la $[1\ 1\ 0]$.

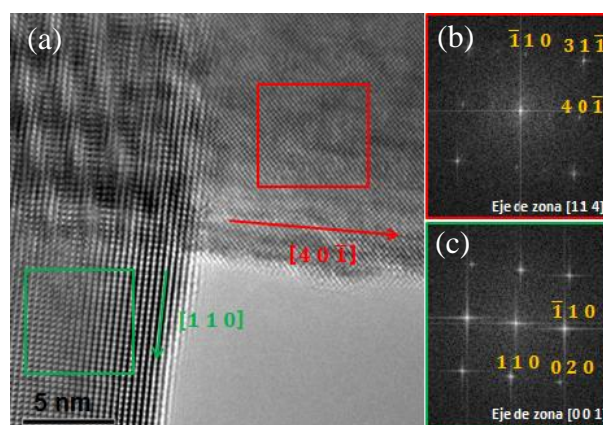


Figura 2. Análisis HRTEM de la muestra G1. (a) Imagen HTREM de la estructura de la figura 1a, mostrando las direcciones de crecimiento del hilo de Ga₂O₃ (en rojo) y el hilo cruzado de SnO₂ (en verde) y las zonas utilizadas para las FFT (recuadros rojo y verde) (b) FFT del área seleccionada hilo de Ga₂O₃, indicando los planos obtenidos y el eje de zona (c) FFT del área seleccionada del hilo cruzado de SnO₂, indicando los planos obtenidos y el eje de zona.

Mediante espectroscopía EDX en el TEM, se obtuvo que, en la estructura G1, los hilos cruzados de SnO₂ están dopados con un (1.6 - 2.7) % de Ga.

3.3 Espectros de CL.

Como es bien conocido el Ga₂O₃ masivo presenta una banda de luminiscencia azul-UV mientras que la banda de luminiscencia del SnO₂ está centrada en el visible, en torno a 600-700 nm (naranja-rojo). Ambas se deben a mecanismos de recombinación que surgen de niveles asociados a sus defectos nativos [1, 5].

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

En el espectro del hilo central (muestra G1) se observa que la banda correspondiente al Ga₂O₃ (azul-UV) es la dominante mientras que en el de los hilos cruzados aumenta la intensidad relativa de la banda de SnO₂ (naranja-rojo) respecto a la de Ga₂O₃. En este último espectro, la banda de Ga₂O₃ sigue siendo muy intensa,

debido a la resolución de la técnica (aprox. 1 μm) junto con una mayor eficiencia de emisión del Ga_2O_3 respecto al SnO_2 .

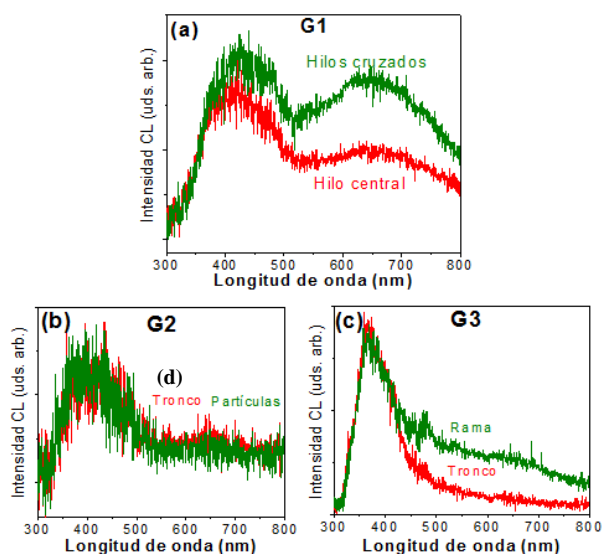


Figura 3. Espectros de CL de (a) una estructura representativa de la muestra G1 (b) una estructura representativa de la muestra G2 (c) una estructura representativa de la muestra G3, en particular, la de la figura 1f.

En los espectros de CL de estructuras de las muestras G2 y G3, domina la banda azul-UV tanto en la zona de Ga_2O_3 como en las partículas de SnO_2 . En la estructura de la muestra G3, la emisión de las partículas de SnO_2 da lugar también a la banda naranja-roja característica de este óxido, aunque de forma más débil que en la G1.

En algunos microcristales de SnO_2 se había 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, la contribución del Ga_2O_3 no es despreciable en los espectros tomados en las partículas de SnO_2 , especialmente en la estructura de la muestra G2, donde la densidad de partículas de SnO_2 es menor que en la G3. Por tanto, la banda de emisión en el rango azul-UV en las estructuras con recubrimiento de partículas de SnO_2 puede ser el resultado de las contribuciones tanto del Ga_2O_3 como del 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 del modo de Ga_2O_3 con energías próximas al de SnO_2 ; ambos en torno a 630 cm^{-1} .

La figura 4a muestra un espectro Raman de referencia de las muestras masivas de Ga_2O_3 (en fase monoclinica) y de SnO_2 (en fase rutilo). Los picos principales de ambas muestras coinciden con la literatura [7, 8]. Las figuras 4b, 4c y 4d muestran los espectros Raman locales de una estructura representativa de las muestras G1, G2 y G3 respectivamente.

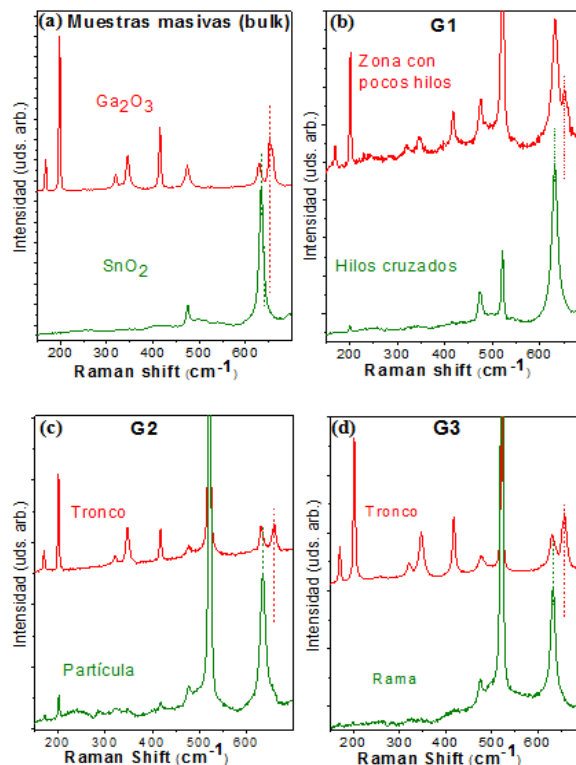


Figura 4. (a) Espectro Raman de las muestras masivas (b)-(d) Espectro Raman local de (b) una estructura de la muestra G1 (c) una estructura de la muestra G2 (d) una estructura de la muestra G3.

Como era de esperar, en las zonas de SnO_2 (espectros verdes) domina el pico de 633 cm^{-1} mientras que en las zonas de Ga_2O_3 (espectros rojos) domina el pico de 198 cm^{-1} . A diferencia de los espectros de la figura 4a, aparece un pico en 520 cm^{-1} , característico del sustrato de Si donde se depositaron las nanoestructuras [9].

Los espectros en las nanoestructuras complejas muestran picos bien definidos, lo que indica una alta calidad cristalina de las mismas.

3.5 XPS.

Se realizó un estudio de la superficie mediante la técnica de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X con resolución espacial. La figura 5 muestra los espectros de 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 la figura 5a se representan los espectros tomados en los hilos de Ga_2O_3 . El pico principal, centrado en 21 eV corresponde a la línea del Ga 3d. Además, en la

estructura de la muestra G2, aparece un pico a 26 eV, que corresponde al 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 de la línea del Sn 4d en la zona de Ga₂O₃ de la estructura tipo “brocheta” indica un dopado en superficie de Sn en el hilo central de Ga₂O₃ de este tipo de nanoestructuras.

En la figura 5b, correspondiente a XPS en las zonas de SnO₂ de las nanoestructuras, además de la línea correspondiente al Sn 4d se tiene un pico correspondiente al Ga 3d. Esto implica que las estructuras de SnO₂ están dopadas en superficie con Ga.

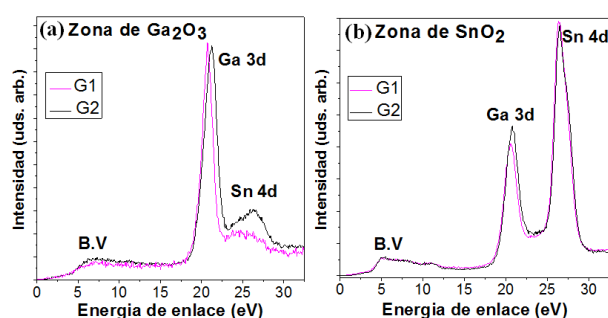


Figura 5. Comparativa de los espectros locales de XPS entre las muestras G1 y G2 de una (a) zona de Ga₂O₃ (b) zona de SnO₂.

4.- CONCLUSIONES.

Se han obtenido micro- y nanoestructuras complejas de Ga₂O₃ y SnO₂ mediante un método de evaporación térmica. Cuando el crecimiento se produce en presencia de Cr₂O₃, las nanoestructuras son de hilos cruzados (figura 1a). Cuando no es así, las nanoestructuras tienen un recubrimiento bajo (figura 1b) o selectivo (figura 1c) de partículas de SnO₂. En la muestra G1, los hilos cruzados de SnO₂ están dopados con Ga, y las direcciones de crecimiento del Ga₂O₃ y del SnO₂ son la [4 0 1] y la [1 1 0] respectivamente.

Las nanoestructuras de hilos cruzados (muestra G1) presentan unos espectros de CL bien diferenciados en la zona de Ga₂O₃ y de SnO₂ mientras que, en las nanoestructuras recubiertas (muestras G2 y G3), la señal CL es mayoritariamente azul-UV en toda la estructura. Para los tres tipos de 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 nanoestructuras representativas de la muestra G2 indican un dopado en superficie de Sn en el hilo central de Ga₂O₃.

En resumen, se ha logrado crecer y caracterizar con técnicas de alta resolución espacial micro- y nanoestructuras complejas formadas por dos óxidos

semiconductores transparentes como el Ga₂O₃ y el SnO₂. Parte de este trabajo fin de máster está recogido en las publicaciones recientes que se citan a continuación [10, 11].

5.- REFERENCIAS.

- [1] Kumar, S., & Singh, R., “Nanofunctional gallium oxide (Ga₂O₃) nanowires/nanostructures and their applications in nanodevices”, *Phys. status solidi RRL*, 7, 781-792, 2013.
- [2] López, I., Nogales, E., Méndez, B., Piqueras, J., Peche, A., Ramírez-Castellanos, J., & González-Calbet, J. M., “Influence of Sn and Cr doping on morphology and luminescence of thermally grown Ga₂O₃ nanowires”, *J. Phys. Chem. C*, 117, 3036-3045, 2013.
- [3] Lou, X. W., Wang, Y., Yuan, C., Lee, J. Y., & Archer, L. A., “Template-free synthesis of SnO₂ hollow nanostructures with high lithium storage capacity”, *Adv. Mater.*, 18, 2325-2329, 2006.
- [4] Martínez-Criado, G., Segura-Ruiz, J., Chu, M. H., Tucoulou, R., López, I., Nogales, E., B. Méndez & Piqueras, J., “Crossed Ga₂O₃/SnO₂ multiwire architecture: a local structure study with nanometer resolution”, *Nano Lett.*, 14, 5479, 2014.
- [5] Prades, J. D., Arbiol, J., Cirera, A., Morante, J. R., Avella, M., Zanotti, L., Comimi, E., Faglia G & Sberveglieri, G., “Defect study of SnO₂ nanostructures by cathodoluminescence analysis: Application to nanowires”, *Sens. Actuators B*, 126, 6-12, 2007.
- [6] Maestre, D., Ramírez-Castellanos, J., Hidalgo, P., Cremades, A., González-Calbet, J. M., & Piqueras, J., “Study of the Defects in Sintered SnO₂ by High-Resolution Transmission”, *Electron Microscopy and Cathodoluminescence*, *European J. Inorg. Chem.* 11, 1544-1548, 2007.
- [7] Lopez, I., Utrilla, A. D., Nogales, E., Mendez, B., Piqueras, J., Peche, A., Ramírez-Castellanos, J., & González-Calbet, J. M., “In-doped gallium oxide micro- and nanostructures: morphology, structure, and luminescence properties”, *J. Phys. Chem. C*, 116, 3935-3943, 2012.
- [8] Lan, T., Li, C. W., & Fultz, B., “Phonon anharmonicity of rutile SnO studied by Raman spectrometry and first principles calculations of the kinematics of phonon-phonon interactions”, *Phys. Rev. B*, 86(13), 134302, 2012.
- [9] Kolobov, A. V., “Raman scattering from Ge nanostructures grown on Si substrates: Power and limitations”, *J. Appl. Phys.*, 87, 2926-2930, 2000.
- [10] Alonso-Orts, M., Sánchez, A. M., Hindmarsh, S. A., López, I., Nogales, E., Piqueras, J., & Méndez, B., “Shape engineering driven by selective growth of SnO₂ on doped Ga₂O₃ nanowires”, *Nano letters*, 17(1), 515-522, 2017.
- [11] Alonso-Orts, M., Sánchez, A. M., López, I., Nogales, E., Piqueras, J., & Méndez, B., “3D and 2D growth of SnO₂ nanostructures on Ga₂O₃ nanowires: synthesis and structural characterization”, *CrystEngComm*, 19(41), 6127-6132, 2017.