Universidad: UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMÁN

Área temática: Física y Matemáticas

Núcleo disciplinario de AUGM: Ciencia e Ingeniería de Materiales

Comité académico de AUGM: Nanociencia y Nanotecnología

Titulo del Trabajo:

PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DE ARREGLOS DE NANOHILOS DE ZnO CON TAMAÑO CONTROLADO POR TEMPERATURA

AUTORES:

Nadia Celeste Vega

LAFISO, Departamento de Física, FACET, Universidad Nacional de Tucumán, Av. Independencia 1800, San Miguel de Tucumán, 4000, Argentina

DIRECTOR: David Mario Comedi (LAFISO y CONICET)

CODIRECTORA: Mónica Tirado (Laboratorio de Propiedades Dieléctricas de la Materia, Dpto. de Física, FACET, UNT)

Direcciones Electrónicas: eneceve@gmail.com; dcomedi@herrera.unt.edu.ar ; mtirado@herrera.unt.edu.ar

Palabras Claves: Nanoestructuras, Semiconductores, ZnO

Palavras-chave: Nanoestruturas, Semicondutores, ZnO

INTRODUCCIÓN

Los nanohilos de ZnO semiconductores han ocasionado un gran interés en los años recientes debido a su importancia en la investigación científica básica y por su potencial en futuras aplicaciones tecnológicas. EL ZnO es un semiconductor de banda prohibida ancha directa de 3,37eV y alta energía de ligación excitónica y por lo tanto es un candidato importante para el desarrollo de dispositivos fotónicos en el UV, como láser, LEDs y fotodetectores. Al combinar estas propiedades del ZnO con las inherentes de los nanohilos, como alta área específica y flexibilidad mecánica, se obtienen materiales promisorios para el desarrollo de celdas solares, sensores, memorias ópticas y elementos básicos para la construcción de electrónica flexible y transparente [1-3]. Por último, pero no por eso menos importante, el ZnO posee alta piezoelectricidad, lo que lo hace útil para la fabricación de transductores y dispositivos miniaturizados electro-mecánicos.

En este trabajo, se presentan muestras de arreglos de nanohilos de ZnO orientados preferencialmente en dirección perpendicular a un sustrato de Si recubierto de SiO_2 y nanopartículas de Au, obtenidos a través del método de transporte de vapor. Se demuestra que el tamaño promedio de los nanohilos puede ser variado a través de la temperatura de crecimiento. Se realiza un análisis de la fotoluminiscencia, la conductancia y fotoconductancia de las mismas y se correlaciona estas propiedades con la estructura y tamaño de los nanohilos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se usaron como sustratos láminas amorfas de SiO_2 (de unas 0.5 micras de espesor) crecidas en obleas de Si (111) por oxidación térmica. Sobre ellas se depositó una fina capa de Au (5nm), la que se recoció a 500 ºC durante 15 min a fin de producir en ella “nanoislas” de Au, las cuales suelen actuar como catalizadores en el crecimiento unidimensional (nanohilos, nanocolumnas) para distintos sistemas [1, 4-6].

La obtención de los nanohilos es a través de la técnica de crecimiento denominada “transporte de vapor”. Para efectuarla se utiliza un sistema experimental ubicado en el LAFISO [5] que consiste de un horno tubular de 60 cm de largo dentro del cual se ubica un tubo de cuarzo de 3.4 cm de diámetro externo y 1 m de largo. A través del tubo se hace circular mezclas de gases Ar y O_2 de alta pureza (99,999%).

En el interior y en el centro del tubo de cuarzo se coloca un crisol de alúmina que contiene ZnO y polvo de grafito (1:1 relación en peso). El sustrato de SiO_2/Si se posiciona

paralelo al eje del tubo a una distancia de x_i (cm) del centro del horno, donde se tiene una temperatura de Ts_i (ºC) debido al gradiente de temperatura natural que se genera a lo largo del tubo. Se realizó una serie de 4 muestras de nanohilos de ZnO (M_1, M_2, M_3, M_4), las cuales se crecieron considerando las siguientes distancias y temperaturas correspondientes:

Distancia (cm)	X_1= 20.0	X_2 = 17.9	X_3 = 15.7	X_4 = 12.0
Ts (ºC)	Ts_1= 450	Ts_2 = 600	Ts_3 = 730	Ts_4 = 900

La presión de base del sistema se estableció típicamente en 40 mTorr, luego de purgar el sistema con Ar, se estableció una presión parcial de O_2 de 400 mTorr, y luego se completó con Ar hasta llegar a una presión de ≈ 4 Torr con la ayuda de una válvula graduada. A través de la programación del controlador de temperatura, se llevó la temperatura en el centro del horno a un valor de T=1100 ºC a una tasa de 25 ºC/min. Este valor de T se mantuvo constante durante 60 minutos y luego se procedió al enfriado natural del horno, en vacío, hasta temperatura ambiente.

Las muestras de nanohilos obtenidos se observaron con microscopía electrónica de barrido (SEM) y se midió su fotoluminiscencia (PL), usando la línea en 325 nm de un láser de HeCd como fuente de excitación, y un espectrómetro CCD (charge-coupled device) de Ocean Optics. La PL se midió en el Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil, como parte de una colaboración internacional (Proyecto CIAM).

Para hacer las medidas de conductancia y fotoconductancia en los arreglos de nanohilos, se realizaron inicialmente dos contactos circulares de Al sobre la superficie del arreglo de nanohilos mediante la técnica de “sputtering”, separados en 1mm. Posteriormente, se cambió a contactos de Al (40 min) y una capa de Au (8 min). Considerando las diferencias en la eficiencia de sputtering de los dos materiales, esto representa capas de Al y Au de aproximadamente un mismo espesor. Luego, se realizó un tratamiento térmico a una temperatura de 300 ºC durante 15 min en una atmósfera de Ar.

La muestra a analizar se adhirió, usando grasa térmica, al porta muestras de un criostato de circuito cerrado de He del LAFISO. Después, se conectaron los contactos a los terminales a través de cables de Cu de 100 μm de diámetro con pintura de plata. El vacío en el criostato durante las mediciones era de aproximadamente 1 mTorr, obtenido con la ayuda de una bomba difusora.

Se pudo determinar que la resistencia de las muestras eran de R_3 = 30 GΩ y R_4 = 130 MΩ, aproximadamente, mientras que los valores de R_1 y R_2 no pudieron ser determinados por ser mayores que el límite del sistema (que está cerca de 50-70 GΩ y es determinado por pequeñas corrientes de fuga). Todos los parámetros de las mediciones eléctricas se establecen a través de un programa (Pascal 6) que recopila los datos (corriente

y voltaje) a partir de una fuente de voltaje, un nanovoltímetro y un controlador de temperatura para su posterior análisis.

En la muestra de mayor conductancia (M_4) se hicieron barridos de la tensión DC aplicada (-10V, 10V) a diferentes temperaturas y se obtuvieron curvas IV. Se evaluó también la fotoconductancia iluminando la región entre los contactos con la radiación ultravioleta (3,1 eV) obtenida de un par de diodos emisores de luz comerciales, o con luces en distintas longitudes de onda usando una lámpara de Xe y un monocromador marca ORIEL, y observando los cambios en la corriente eléctrica con respecto a la conductancia sin iluminación.

También se midió la conductancia de la red en función de su temperatura, aplicando un voltaje constante en la región óhmica (lineal).

RESULTADOS

En las Figuras 1 y 2 se pueden ver imágenes SEM de los arreglos de nanohilos estudiados en este trabajo.

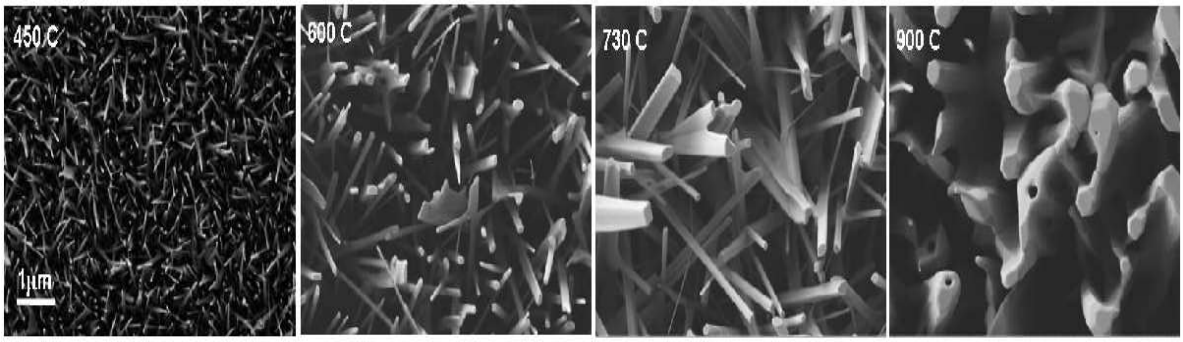

Figura 1– Imagen SEM de las redes de nanohilos de ZnO estudiadas en este trabajo (M_1 a M_4, de izquierda a derecha). Vista con incidencia perpendicular al sustrato.

En estas figuras se observa que a medida que la temperatura de crecimiento aumenta, el diámetro de los nanohilos crece desde aproximadamente 60 nm a 600 nm.

Como se puede observar en la Fig.1, más claramente en la Fig. 2, la densidad de nanohilos no varió significativamente, manteniéndose entre 4 y 7 nanohilos por μm^2. Como consecuencia del aumento de los diámetros a densidad constante, los nanohilos comienzan a unirse cuando su diámetro alcanza valores comparables a la distancia promedio entre sus centros (~400 nm). En algunas ocasiones, se forman una suerte de paredes nanométricas (como se observa en las Figuras 1 y 2, en M_4) uniendo varios pilares. También crece el largo

de los nanohilos con la temperatura. La estimación de las longitudes y de los diámetros promedios de los nanohilos correspondientes a las distintas muestras, se hizo a partir de una imagen SEM tomada con un ángulo de 45º, observando los bordes de los sustratos.

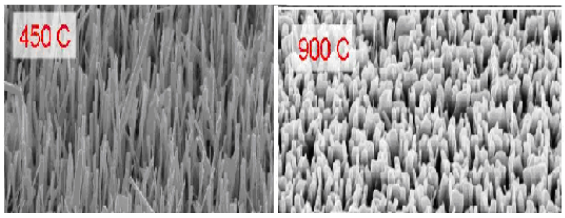

Figura 2– Imagen SEM de las redes de nanohilos de ZnO estudiadas en este trabajo, ángulo de 45º.

La Fig. 3 muestra que la relación entre el largo y el diámetro de los nanohilos se mantiene más o menos fija en torno a 40. La variación del tamaño característico de los nanohilos de ZnO en función de Ts se muestra en la Fig. 3b. A través de este comportamiento de los tamaños, se deduce que la magnitud de la conductancia eléctrica de los arreglos M_1, M_2 y posiblemente M_3 está limitada por la conectividad de las nanoestructuras.

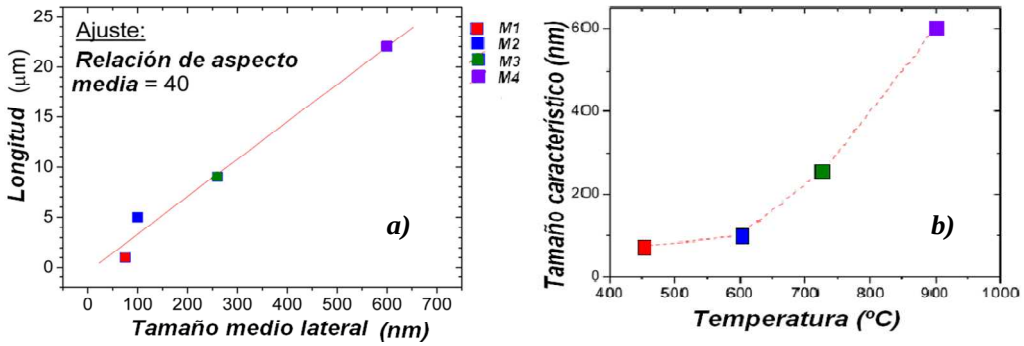

Figura 3 – *a)* Longitud vs. tamaño medio lateral de los nanohilos de ZnO, *b)* Tamaño característico de los nanohilos en función de la temperatura.

La Fig. 4 muestra los espectros de PL obtenidos para Ts = 450 ºC, y en menor escala también para 600 ºC, se observan picos finos en el UV. En todas las muestras se observa también una banda ancha centrada en la región del verde. El pico de mayor energía en el UV tiene una contribución principal en 367 nm, que corresponde a una energía de fotón de 3,38 eV. Esta energía coincide con la energía de banda prohibida de ZnO, indicando que este pico resulta de la recombinación de un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia (ver inserto de la Fig. 4). Los picos a más baja energía en el UV son posiblemente debido a estados de defectos rasos, mientras que el pico ancho (en alrededor de 500nm, 2.5eV) se debe a la recombinación de electrones atrapados en estados profundos dentro de la banda prohibida con huecos de la banda de

valencia. Los estados dentro de la banda prohibida han sido frecuentemente observados en ZnO (incluso en un monocristal de referencia, ver Fig. 4 inferior) y atribuidos a defectos como vacancias de oxígeno o intersticios de Zn u otros complejos [1, 5, 7]. El aumento de la intensidad de la banda en verde en relación a la de los picos de UV con el incremento de la Ts indica que el número de los estados profundos aumenta con la temperatura y pasan a dominar los procesos de recombinación radiativa. Una de las posibilidades es que se promueva térmicamente la difusión de átomos de O en ZnO y la formación y pérdida de O_2 cerca de las superficies, con la formación de vacancias de O ó intersticios de Zn.

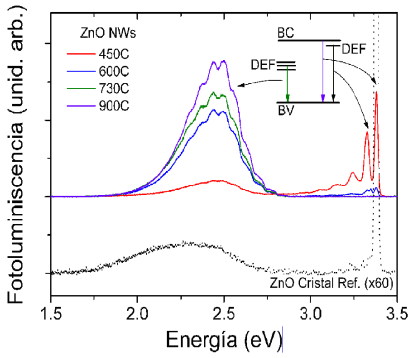

Figura 4 - Espectro de PL de las redes de nanohilos de ZnO y cristal de referencia, medidos a una temperatura de 4K.

Cuanto a las características IV, se analizó principalmente la de la muestra M_4, ya que es la que presenta mayor conductancia eléctrica. La Fig. 5 muestra dos series de curvas IV de la muestra M_4 a temperatura ambiente. La primera serie (Fig. 5a) corresponde a las mediciones realizadas usando los primeros contactos, de lo que resultaron curvas IV asimétricas en el rango de (-5, 5) V, con diferentes formas entre una y otra medición. Este tipo de contactos “bloqueantes”, no eran óptimos para continuar con el resto de nuestros estudios eléctricos y fotoeléctricos. Entonces, después de una investigación [8], se decidió realizar contactos nuevos en la muestra siguiendo el procedimiento descripto en la sección de “Materiales y Métodos”. Las curvas IV que se obtuvieron resultan óhmicas (rectas) en la región de (-5, 5) V (Fig. 5b).

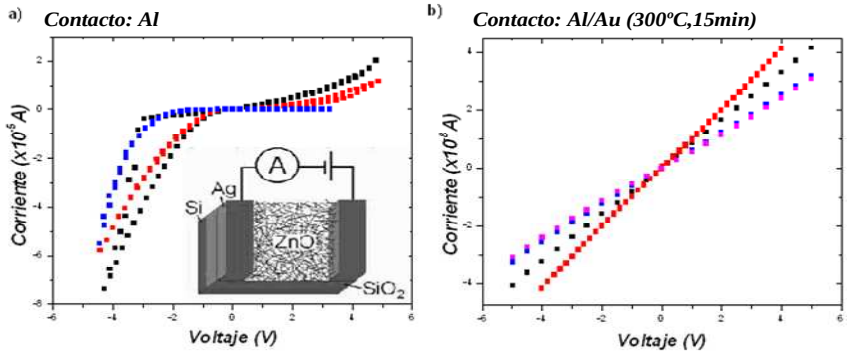

Figura 5– Curvas IV (300 K)

Se observa una variación de las pendientes de las rectas IV mostradas en la Fig. 5b, las cuales fueron medidas en días diferentes. Este efecto no fue estudiado en detalle y puede deberse a pequeños efectos de memoria persistente que podrían depender de la historia eléctrica y principalmente óptica de la muestra, pues como se verá más adelante, las muestras presentan fotoconductividad persistente. En los experimentos subsiguientes, se utilizó exclusivamente los contactos óhmicos de Al/Au (300 ºC, 15 min).

Se comprobó que las muestras M_3 y M_4 presentan efectos de fotoconductividad a temperatura ambiente. Se iluminó la muestra con radiación UV a varias energías y se registró la corriente eléctrica en función del tiempo con y sin radiación UV. En la Fig. 6, correspondiente a M_4, se muestra la corriente generada con fotones de energía de 3.1 eV, la cual es un poco menor que la energía de banda de ZnO a 300 K (3,3 eV), por lo que los fotones son absorbidos débilmente en cada capa de nanohilos, penetrando así hasta la interfaz con el sustrato. Las cuatro curvas en la Fig. 6 corresponden a medidas realizadas en distintos días. Las diferencias entre las curvas azul, rojo y negro, correspondientes a una iluminación de 60 min, podrían deberse a leves variaciones en la intensidad de la luz, que no fue medida en estos experimentos. La curva violeta corresponde a un tiempo de iluminación menor (30 min) con intensidad comparable a la utilizada en las curvas negra y roja.

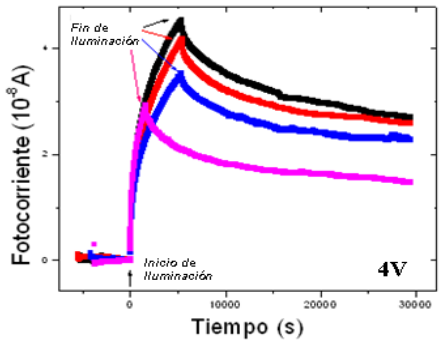

Figura 6 – Fotocorriente, definida como la corriente total menos la corriente en oscuro (voltaje aplicado de 4 V), medida en M_4 en función del tiempo, a 300 K. Se presentan resultados antes y después de interrumpir la iluminación con fotones UV (3,1 eV).

Se deduce que la fotoconductancia de la red, en todos los casos, exhibe un rápido aumento inicial después de comenzar la iluminación, seguido por un aumento muy lento que no alcanza el estado estacionario. Al interrumpir la iluminación, la fotoconductancia posee dos regímenes de decaimiento. El primero es muy rápido (tiempo característico mucho menor que un segundo), y otro muy lento, no exponencial, que tarda muchas horas (≈24 h) hasta retornar al valor de conductancia original. Este comportamiento suele observarse en láminas de ZnO y otros óxidos semiconductores [9-11], y se explica por la recombinación banda-banda (que ocurre en tiempos muy cortos, del orden de 10^{-9}s), seguido por un

proceso de recombinación limitado por la liberación extremadamente lenta de cargas de un estado profundo en la banda prohibida debido a defectos, como el deducido de la PL (Fig 4).

Se realizó una medición de la variación de la resistencia de la muestra M_4 en función de la temperatura, cuando la muestra se mantiene en oscuro o iluminada en estado de fotoconductividad estacionaria, y aplicando una tensión constante de 4 V. Se trabajó en un rango de temperatura de (295 - 150) K y se obtuvo la gráfica mostrada en la Fig. 7. Se puede observar un comportamiento térmicamente activado tipo Arrhenius para altas temperaturas en la muestra sin iluminar, y lo mismo ocurre, en un rango mayor de temperaturas, en la muestra iluminada. Las energías de activación son 0,236 eV y 0,137 eV, respectivamente.

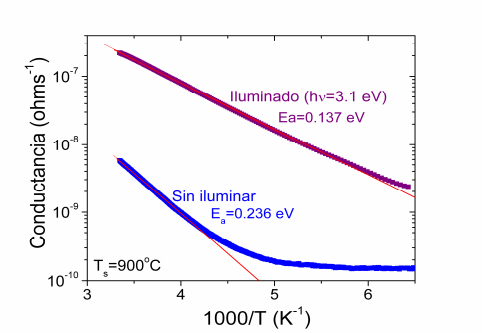

Figura 7 – Conductancia (en escala logarítmica) de M_4 en función de la temperatura recíproca. La muestra iluminada corresponde al estado estacionario obtenido después de 16 h de iluminación.

DISCUSIÓN

El comportamiento de estos arreglos de nanohilos difiere significativamente de las redes aleatorias de nanohilos de ZnO estudiadas anteriormente [12]. Las redes aleatorias fueron obtenidas en condiciones de presión y composición de gases diferentes (por ejemplo, sin la inclusión de O_2). Por lo tanto, esas redes son más deficientes en O [5]. Los arreglos de nanohilos obtenidos aquí son parcialmente orientados perpendicularmente al sustrato y la conducción eléctrica es térmicamente activada. Las energías de activación corresponden a una situación de dopaje a través de defectos que producen estados rasos cerca de la banda de conducción, y coinciden con los picos de menor energía en el UV en el espectro de PL (Fig. 4), pero no se puede descartar la posibilidad que se originen en estados de impurezas, como C, por ejemplo [13]. Este comportamiento nuevamente difiere del observado en las redes aleatorias de ZnO, donde la conducción era dominada por saltos de rango variable [12], posiblemente por el alto número de vacancias de oxígeno esperado en aquellas

muestras. La PL en estas muestras presenta picos (en el caso de M_1 y M_2) más estrechos en el UV, indicando un mayor orden cristalino, en consistencia con los cristales lisos observados en las imágenes SEM.

Es evidente que la conductancia de los arreglos se vuelve significativa cuando los nanohilos se unen entre sí al aumentar su tamaño lateral por arriba de la distancia promedio entre sus centros. Pero el aumento de la conductancia al pasar de M_3 a M_4 también podría deberse al aumento de la densidad estados donadores en ZnO relacionada con el aumento de la banda verde en la PL. Lamentablemente, no hemos podido medir la dependencia con la temperatura de la conductancia en M_3 para confirmar esta hipótesis, pues su valor está muy cerca del límite de nuestro sistema de medición. La fotoconductancia de M_4 muestra un comportamiento similar a las redes aleatorias de ZnO [12], es decir, fotoconductividad persistente. Los detalles de la dependencia de este efecto con la estructura de la red de nanohilos están siendo tema de un estudio más cuidadoso.

CONCLUSIÓN

Se obtuvieron arreglos de nanohilos orientados preferencialmente en dirección perpendicular al sustrato por el método del transporte de vapor sobre láminas de SiO_2 cubiertos de nanoislas de Au. El tamaño promedio típico de los nanohilos aumenta con la Ts (450-900 ^{o}C) de ≈60 nm a ≈600 nm. La razón entre el largo y el diámetro de las nanoestructuras se mantiene en general constante, aproximadamente 40. La conductancia aumenta con el aumento del diámetro en la medida que los nanohilos comienzan a unirse, formando estructuras interconectadas. Las nanoestructuras presentan PL, con picos en UV y en el visible. La contribución en el UV disminuye con el aumento de Ts y desaparece para las muestras fabricadas a 730 ºC y 900 ^{o}C, mientras que la contribución en el visible aumenta. La conductancia en función de la temperatura en la muestra fabricada a 900 ^{o}C da evidencia de un mecanismo de conducción térmicamente activado con energías de activación estimadas en aproximadamente 0,24 y 0,14 meV en oscuro y bajo iluminación en el UV, respectivamente. Se observa un efecto de fotoconductividad persistente del orden de dos decenas de horas cuando se apaga la fuente de luz.

Este trabajo fue realizado con apoyo de los proyectos CIUNT 26/E419 y 26/E439, y el proyecto de Colaboración Internacional en Materiales (CIAM).

Referencias:

[1] N. Wang, Y. Cai, and R.Q. Zhang, Mater. Sci. Eng. R **60** (2008) 1.
[2] R. Könenkamp, R.C. Word and C. Schlegel, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 6004.
[3] H.E. Hunalan et al., Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 163501.
[4] M.C. Plante, J. Garrett, S.C. Ghosh, P. Kruse, H. Schriemer, T. Hall, and R.R. LaPierre, Appl. Surf. Sci. **253** (2006) 2348.
[5] D. Comedi, M. Tirado, C. Zapata, S.P. Heluani, M. Villafuerte, P. Mohseni, and R.R. LaPierre, J. Alloys Comp. **495**, 439 (2010).
[6] R.S. Wagner and W.C. Ellis, Appl. Phys. Lett. **4** (1964) 89.
[7] A. Janotti, and C.G. Van de Walle, J. Cryst. Growth **287**, 58 (2006).
[8] G. Xiong, J. Wilkinson, B. Mischuck, S. Tüzemen, K.B. Ucer and R. T. Williams, Appl. Phys. Lett. **80**, 7, 1195 (2002).
[9] D. Comedi, S.P. Heluani, M. Villafuerte, R.R. Koropecki, and R.D. Arce, J. Phys. Condens. Matter **19** (2007) 486205.
[10] K. Moazzami, T.E. Murphy, J.D. Phillips, M. C-K Cheung, and A.N. Cartwright, Semicond. Sci. Technol. **21** (2006) 717.
[11] Z-M. Liao, Y. Lu, J-M. Zhang, and D-P. Yu, Appl. Phys. A **95** (2009) 363.
[12] N. Vega, M. Tirado (Codirectora) y D. Comedi (Director), III Jornadas Jóvenes Investigadores UNT- AUGM, 23-25 de Junio de 2009.
[13] K. Matsumoto, K. Kuriyama and K. Kushida, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **267**, 1568 (2009).