

OBTENCIÓN DE NANOHILOS DE CdS CATALIZADOS POR NANOPARTÍCULAS DE Au

PREPARATION OF CdS NANOWIRES CATALYZED BY Au NANOPARTICLES

P. G. ZAYAS-BAZÁN^{a†}, K. GUTIÉRREZ Z-B^a, G. SANTANA^b, O. VÁZQUEZ^c, J. SANTOYO-SALAZAR^d, G. CONTRERAS-PUENTE^e, J. C. GONZÁLEZ^f, O. DE MELO^a.

a) Facultad de Física, Universidad de La Habana, Colina universitaria, 10400 La Habana, Cuba. patricia@fisica.uh.cu[†]

b) Instituto de Investigación en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, A.P. 70-360, Coyoacán 04510, México D. F.

c) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, Zapata / G y Mazón, Vedado, La Habana, Cuba. CP 10400.

d) Departamento de Física, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, CINVESTAV-IPN, A.P. 14-740, México D.F. 07360, México.

e) Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional "ALM", México D.F. 07738, México.

f) Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG 30123-970, Brazil.

[†] autor para la correspondencia.

(Recibido 4/2/2014; Aceptado 15/5/2014)

PACS: Nanowires, 62.23.Hj; II-VI semiconductors, 81.05.Dz; Photoluminescence II-VI semiconductors, 78.55.Et.

En los últimos años la obtención de nanoestructuras semiconductoras unidimensionales (1D) ha sido investigada intensamente debido a la gran cantidad de aplicaciones que poseen estas en la optoelectrónica y en las celdas solares de tercera generación. Por otra parte, el CdS es un semiconductor II-VI, tipo-n, típicamente usado como material ventana en celdas solares a capas delgadas [1,2]. Una celda solar basada en nanohilos de CdS como material ventana pudiera elevar grandemente el área superficial del material absorbente (Fig. 1). Además las pérdidas por reflexión y el recorrido de los portadores fotogenerados hacia la juntura pudieran disminuir incrementándose así la eficiencia de la celda.

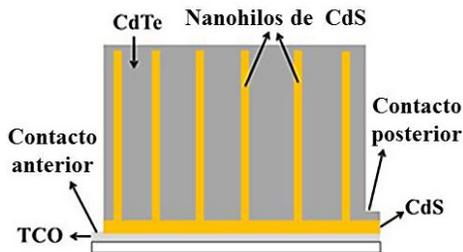


Figura 1: Esquema de una celda solar usando nanohilos de CdS y CdTe como absorbente.

En este trabajo presentamos la preparación, el estudio morfológico y la fotoluminiscencia de nanohilos de CdS utilizando nanopartículas de Au como metal catalizador. Los mecanismos de crecimiento fundamentales que intervienen en la formación de los nanohilos son el vapor-sólido (VS) [3] y el vapor-líquido-sólido (VLS) [4]. En este último mecanismo, se deposita un catalítico metálico sobre la superficie de un sustrato que luego será expuesto a los vapores del material del que se desea fabricar los nanohilos. En nuestro caso se usaron

nanopartículas de Au como catalítico y los sustratos fueron silicio y GaAs. Al calentar el sustrato, se forma una aleación eutéctica entre el catalítico metálico y el material del sustrato. Luego a esta gota líquida llegan los vapores del CdS y cuando esta se sobresatura comienza el crecimiento vertical del nanohilo en la interfaz líquido-sólido.

Para la preparación de los nanohilos de CdS se colocó previamente polvo de CdS en una cápsula de cuarzo. Esta fue a su vez colocada en un bote de grafito que se introdujo en el centro de un reactor de cuarzo. Luego el sistema se calentó hasta 800 °C y se hizo fluir H₂ a presión atmosférica o se realizó un vacío de 10⁻² Pa. En una región del reactor de cuarzo, donde hay menor temperatura, es colocado, en otro bote de grafito, el sustrato que contiene las nanopartículas de oro dispersadas sobre su superficie (véase Fig.2).

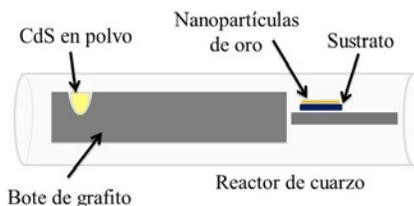


Figura 2: Sistema empleado en el crecimiento de los nanohilos de CdS.

En la Tabla I. se muestran las condiciones experimentales bajo las cuales se obtuvieron cada una de las muestras. Para todas ellas la temperatura en la fuente fue de 800 °C.

Las muestras fueron caracterizadas mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM). Estas fueron obtenidas por medio de un Microscopio Electrónico de Barrido Hitachi S-530 y uno Jeol de Alta

Definición TEM-JEM-2010, respectiva-mente.

Muestras	Sustrato	Temp. Sustrato (°C)	Ambiente	Tiempo de Exposición
A	Si	568 ± 2	Flujo H ₂	2 horas
B	GaAs	433 ± 5	Flujo H ₂	1 hora
C	ITO/CdS	480 ± 9	Flujo H ₂	15 min
D	GaAs	499 ± 3	Vacío de 2*10 ⁻² Pa	15 min

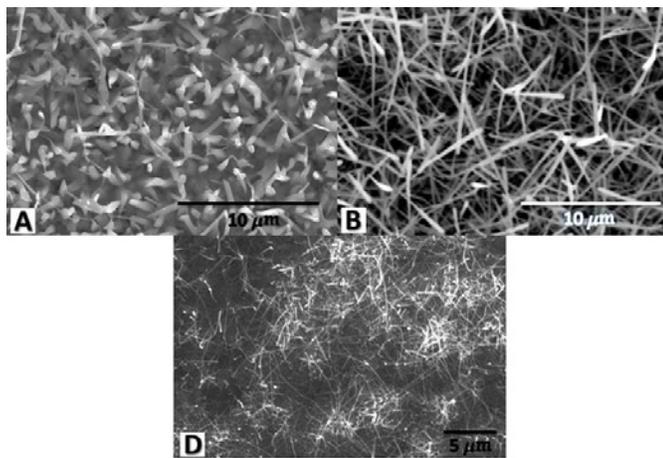


Figura 3: Imágenes de SEM para las muestras A, B y D. Se aprecian diferentes diámetros de los nanohilos en cada muestra.

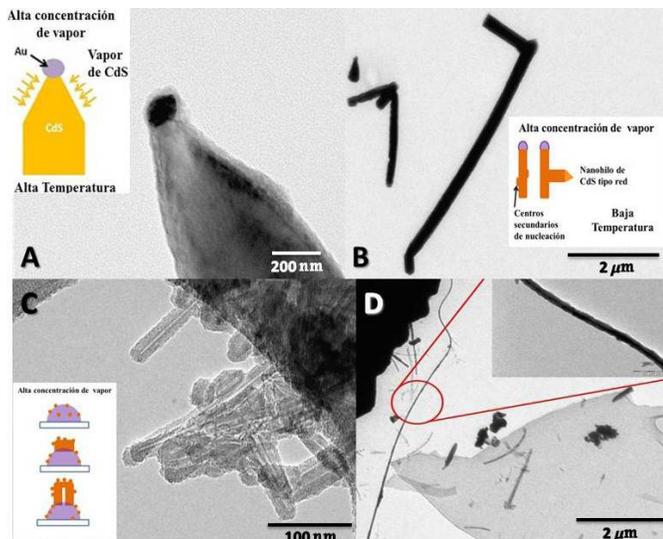


Figura 4: Imágenes de TEM para todas las muestras. Se aprecian diferencias en la morfología en cada caso.

En la Fig. 3 se muestran las imágenes de SEM de las muestras A, B y D. De estas imágenes se puede apreciar como la morfología de los nanohilos es diferente dependiendo de las condiciones de crecimiento en cada caso.

En la Fig. 3A se observa una gran densidad de hilos gruesos con diámetros que pueden llegar hasta los 600 nm. La muestra B reveló un enrejado de hilos mucho más delgados, de alrededor de 150 nm de diámetro (Fig. 3B). En la Fig. 3D se pueden apreciar nanohilos con diámetros parecidos a los de la muestra B pero en una menor densidad, además estos presentan grandes longitudes del orden de las micras.

En la Fig. 4 podemos observar las imágenes de TEM de las muestras crecidas. Con dichas imágenes realizamos un estudio de la morfología de los nanohilos para cada muestra.

En la imagen de la muestra A, (Fig. 4A), se observa un nanohilo grueso con forma de punta. Esta estructura surge ya que en el sistema tenemos una alta concentración de vapor de CdS y alta temperatura. Luego, una vez que se empieza a formar el nanohilo los vapores no sólo se depositan sobre la gota de oro, sino también sobre las paredes de este y por lo tanto el diámetro de los nanohilos aumenta.

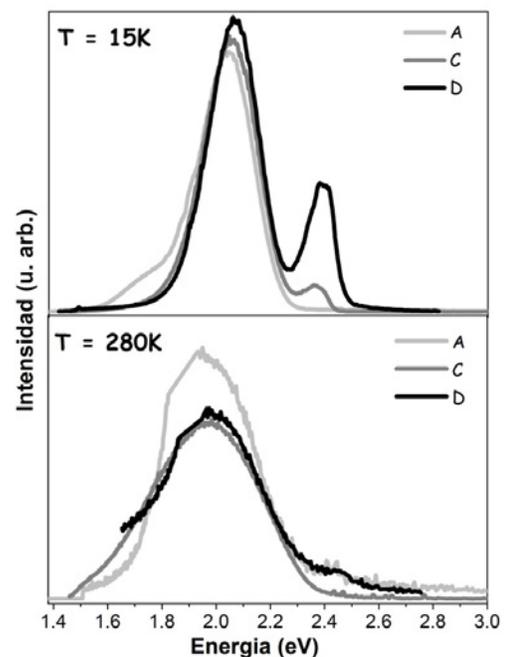


Figura 5: Espectros de fotoluminiscencia de las muestras a 15 K y temperatura ambiente.

Además, en esta imagen se aprecia la nanopartícula de oro en la punta del nanohilo evidenciando que el mecanismo principal de crecimiento es VLS. En la imagen de la muestra B, (Fig. 4B), podemos ver nanohilos en forma de red. Estos surgen debido a que existe una alta concentración de vapor de CdS y las moléculas no sólo se depositan sobre la gota sino también sobre las paredes. Pero debido a que existe baja temperatura en el sistema, estas no se mueven con facilidad creando centros secundarios de nucleación en los cuales comienza el crecimiento de un nuevo nanohilo a partir de este, sin la necesidad de la nanopartícula de Au actuando como catalítico [5,6]. En la muestra C, (Fig. 4C) que fue crecida sobre un sustrato de CdS obtuvimos nanoestructuras con forma de nanotubos. Nosotros suponemos que durante el crecimiento, las moléculas se depositan sobre toda la nanopartícula. De este

modo comienza el crecimiento de la nanoestructura sobre la nanopartícula. Debido a que este crecimiento es rápido, las moléculas de CdS que se depositan sobre las paredes de esta no tienen la suficiente movilidad como para interdifundirse dentro de ella y rellenarla, formándose así el nanotubo. En la muestra D, (Fig. 4D) se obtuvieron nanohilos extra-largos de diámetro constante, que tienen longitudes del orden de 7 micras.

Además, a las muestras A, C y D se le realizaron estudios de fotoluminiscencia a 15 K y temperatura ambiente (TA). Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 5. Todas mostraron, incluso a TA, una intensa fotoluminiscencia apreciable a simple vista y con un color amarillo-naranja.

En los espectros se pueden observar dos bandas principalmente: una centrada sobre los 2.0 eV, debida a las vacancias de S^{2-} en la superficie de los nanohilos, y otra sobre los 2.40 eV, asociada a la emisión de la banda cercana al gap [7].

Podemos concluir que fueron obtenidos nanohilos de CdS utilizando el método catalítico como principal mecanismo de crecimiento. Se observó que la temperatura de crecimiento modifica fuertemente la morfología de las nanoestructuras obtenidas. Fueron obtenidos nanohilos con forma de punta en altas temperaturas y a baja temperatura, nanohilos en forma

de red. Cuando el sustrato es una muestra de CdS, se obtienen nanoestructuras con forma de nanotubos. Los espectros de fotoluminiscencia, tanto a baja como a alta temperatura, exhibieron una intensa luminiscencia observable a simple vista. Estos están formados por dos bandas principalmente que se deben tanto a los defectos superficiales de las nanoestructuras como a la emisión de la banda cercana al gap para los nanohilos de CdS.

-
- [1] N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari and A. Podestá, *Solar Energy* **77**, 795 (2004).
 - [2] P. G. Zayas-Bazán, G. Contreras-Puente, G. Santana-Rodríguez, E. Hernández, O. Calzadilla, K. Gutiérrez Z-B, J. Sastre-Hernández y O. de Melo, *Rev. Cub. Fis.* **28**, 39 (2011).
 - [3] C. Ye, G. Meng, Y. Wang, Z. Jiang and L. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **106**, 10338 (2002).
 - [4] Y. Wang, G. Meng, L. Zhang, C. Liang, J. Zhang, *Chem. Mater.* **14**, 1773 (2002).
 - [5] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and H. Yan, *Advanced Materials* **15**, 353 (2003).
 - [6] S. Kar and S. Chaudhuri, *J. Phys. Chem. B* **110**, 4542 (2006).
 - [7] A. Chandran, S. Samuel M, J. Koshy and K. C. George, *J. Appl. Phys.* **109**, 084314 (2011).