

## Análisis estructural de nanocompuestos de Ge/ZnO

G. Casarrubias-Segura, U. Pal\*

*Instituto de Física, BUAP, Apdo. postal J-48, Puebla, Pue. 72570, México.*

*\*Instituto Mexicano del Petroleo, Coordinación del Programa de Investigación y Desarrollo de Ductos, Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, C.P. 07730, México.*

C. Vázquez-López

*Departamento de Física, CINVESTAV, México D.F., C.P. 07000, México.*

*e-mail: Carlos.Vazquez@fis.cinvestav.mx*

Se realiza análisis estructural por difracción de rayos-X (XRD) a películas compósitas de Ge/ZnO. Las películas fueron depositadas por la técnica de "sputtering r.f." alternativa. Las películas compósitas se trataron térmicamente a diferentes temperaturas en ambiente de argón. Mediante las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se observa la formación de nanopartículas de Ge distribuidas homogéneamente en la matriz de ZnO. El tamaño de las nanopartículas de Ge disminuye con el aumento de la temperatura. En los espectros XRD se revela la presencia de Ge en estado elemental y óxido de Ge en la matriz ZnO.

Structural analysis of Ge/ZnO composite films is made by X-ray diffraction (XRD). The composite films are deposited by alternate r.f. sputtering technique. The films are treated thermally at different temperatures in argon atmosphere. Transmission electron microscopic (TEM) images of the samples revealed the formation of Ge nanoparticles which are dispersed homogeneously in the ZnO matrix. The size of the Ge nanoparticles diminishes with the increase of the annealing temperature. In XRD pattern, the presence of Ge in elementary state and as oxide of Ge in the ZnO matrix are revealed.

*Keywords:* Nanocomposites; Nanoparticles; Ge; ZnO.

### 1. Introducción

En la actualidad la investigación sobre las estructuras de tamaño nanométrico ha aumentado debido a sus interesantes propiedades electrónicas y ópticas [1-3], las cuales son diferentes de aquellas encontradas en los sistemas clásicos. Recientemente las estructuras nanométricas han recibido gran atención por el descubrimiento de varios fenómenos cuánticos, especialmente la emisión de fotoluminiscencia (PL) visible[4]. El origen y mecanismo de tales fenómenos no son aun entendidos completamente. Se ha aceptado que las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de pequeños cristales cambian críticamente cuando el tamaño de estos cristales es reducido cerca de unos cuantos nanómetros[5]. Kanemitsu et al [6] reportó que la estructura de los nanocristales de Ge de 4 nm de diámetro o menos, difieren de la estructura del diamante, y tiene una transición óptica directa y exhiben fotoluminiscencia en el rango visible (PL).

Recientemente se ha reportado la síntesis y caracterización de varios nanocompuestos semiconductor-óxido. Sin embargo, muchos de ellos usan silicio como material para la matriz. Recientemente, algunos grupos han reportado la síntesis y caracterización de los nanocompuestos usando óxidos de metales como matriz [11-13] los cuales tienen potencial para el uso eficiente como fotoelectrodos en fotoelectrólisis [14].

La espectroscopia de rayos X, al igual que la espectroscopia óptica, se basa en la medida de la emisión,

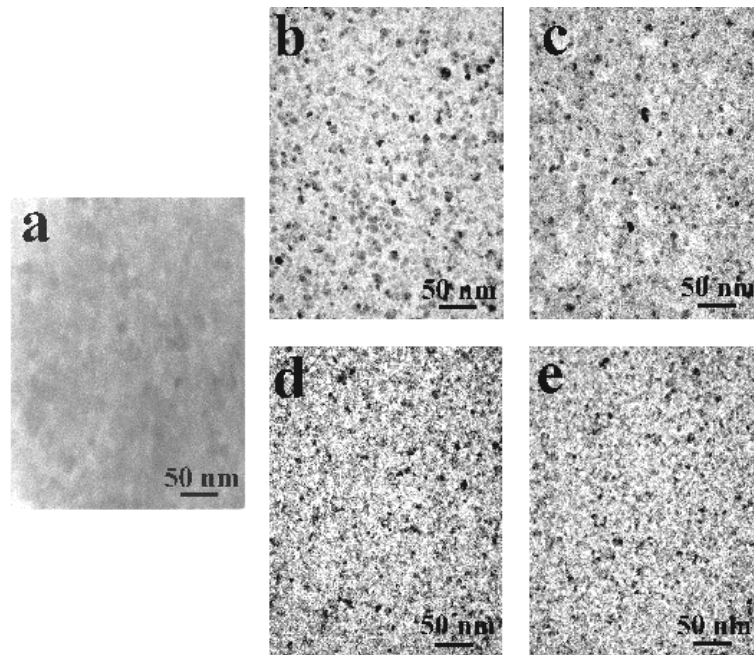
absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Estas medidas dan una información muy útil sobre la composición y estructura del material. La difracción de rayos-X (XRD) es una caracterización estructural estándar para materiales en bulto, sin embargo, ha sido utilizada satisfactoriamente en nanoestructuras.

En este trabajo se reporta la síntesis de nuevos nanocompuestos funcionales de Ge/ZnO con intención de preparar fotoelectrodos estables y eficientes, usando una matriz ZnO, la cual no es estable para el uso como electrodo en reacciones fotoelectroquímicas. Se reportan los resultados de análisis estructural de nanocompuestos de Ge/ZnO preparados por sputtering r.f. y tratados a diferentes temperaturas.

### 2. Detalles Experimentales

Las películas compósitas de Ge/ZnO se sintetizaron por "sputtering r.f." espureando los blancos de ZnO y Ge alternativamente sobre sustratos de cuarzo a temperatura ambiente. El proceso de síntesis se detalla en un trabajo anterior [7]. El espesor promedio de las películas compósitas fue de aproximadamente 600 nm. El espesor de las muestras fue medido usando un perfilómetro Alpha-Step 300 (Tencor Instruments).

También se depositaron películas de ZnO (sin Ge) sobre sustratos de cuarzo durante un tiempo de 1 hora 15 minutos para obtener un espesor de película de aproximadamente 600 nm. Tanto las películas de ZnO y las



**Figura 1.** Imágenes TEM de la matriz ZnO y de compósitos de Ge/ZnO tratadas a diferentes temperaturas; a) ZnO sin tratamiento térmico; Ge/ZnO; b) Sin tratamiento térmico y tratadas a c) 200°C, d) 400°C y e) 600°C.

películas compósitas Ge/ZnO fueron tratadas térmicamente a 200, 400 y 600°C en un ambiente de argón durante 15 minutos. El tratamiento térmico se realizó en un horno tubular cerrado con entrada y salida para gas inerte (argón), y un control de temperatura programable.

Para las observaciones de TEM se utilizó un microscopio electrónico JEOL-2010, con un voltaje de 200 KeV. Para este análisis se deposita primeramente una película de grafito de aproximadamente 10 nm sobre pastillas de NaCl con un evaporador de arco. Posteriormente se deposita la película compósita de Ge/ZnO con el sistema de *sputtering r.f* de la manera descrita en [7]. Todas las muestras realizadas para TEM también fueron tratadas térmicamente a 200, 400 y 600°C en ambiente de argón y por 15 minutos.

Los espectros de difracción de rayos X (XRD) de las películas fueron obtenidos en un sistema Siemens D5000, usando radiación monocromática  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ), con voltaje de 35 kV y una corriente de 25 mA. Los espectros fueron obtenidos en el intervalo de  $2\theta = 10\text{-}70^\circ$  a temperatura ambiente. Por análisis de los espectros de rayos-X se calcula el tamaño de las partículas de ZnO en las películas de ZnO y de Ge/ZnO usando la Fórmula de Scherrer [10].

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B},$$

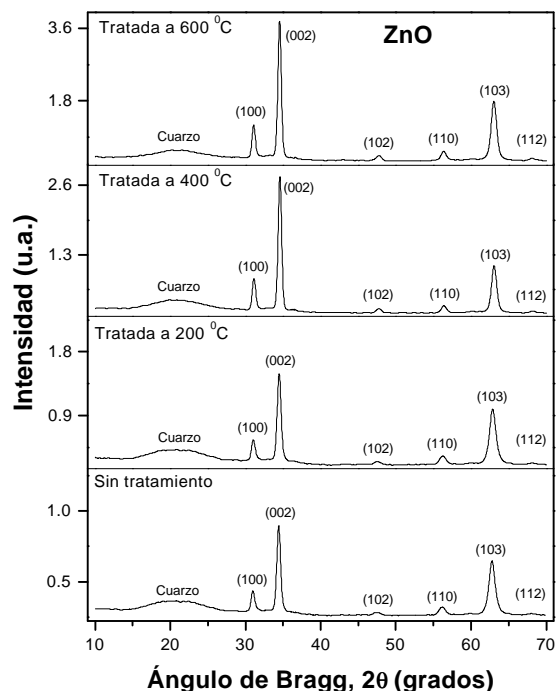
donde  $t$  es el tamaño de partícula/grano,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente,  $B$  es el ancho medio de la banda de difracción y  $\theta_B$  es la mitad del ángulo de Bragg.

### 3. Resultados y Discusión

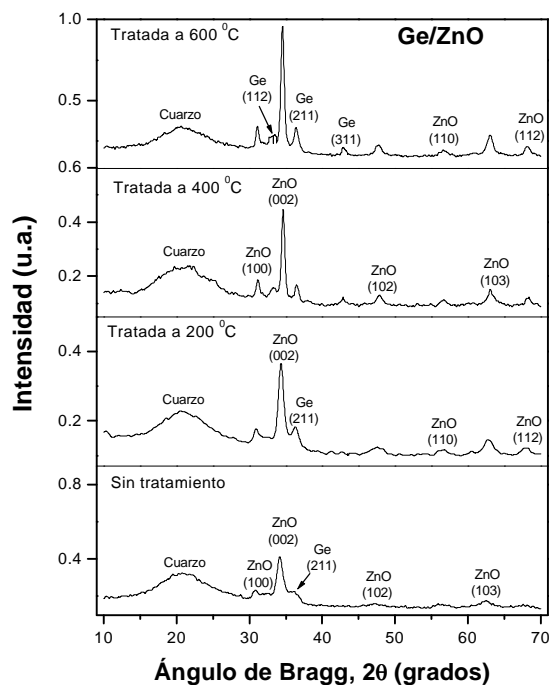
En la figura 1 se muestran las imágenes de TEM para las películas de ZnO y Ge/ZnO tratadas a diferentes temperaturas. Mediante estas imágenes se encontró que el Ge incorporado en la matriz, se forman cúmulos o *clusters* (puntos oscuros) dispersados homogéneamente en la matriz. El tamaño de las partículas incorporadas/cúmulos es nanométrico.

A partir de las imágenes de TEM y utilizando el *software* Scan Pro 4 se procedió a determinar el tamaño de partícula del Ge. En la tabla 1 se presenta el tamaño promedio de las partículas de Ge en compósitos de Ge/ZnO tratados a diferentes temperaturas. Con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico el diámetro promedio de las nanopartículas disminuye. Dependiendo de la temperatura, el tamaño promedio de las nanopartículas varía desde 5.04 a 2.28 nm.

Mediante las mediciones de XRD se identifica la fase cristalina del ZnO [8]. El patrón de difracción de las películas de ZnO muestra los picos de difracción (002), (100), (102), (103) y (110) característica de la estructura cristalina de la fase wurtzita (hexagonal) del ZnO [9], como lo muestra la figura 2(a). En esta figura observamos que la intensidad de los picos va aumentando conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico. Asimismo se presenta la línea de difracción del sustrato de cuarzo que se encuentra alrededor de los  $21^\circ$ .



(a)



(b)

Figura 2. Espectros XRD de películas tratadas a diferentes temperaturas para a) ZnO y b) Ge/ZnO

Los espectros de rayos-X de las muestras compósitas de Ge/ZnO tratadas térmicamente a diferentes temperaturas se muestra en la figura 2(b). De estos espectros se observa la aparición de los picos de difracción (002), (100), (102), (103) y (110) de la matriz ZnO, así como los picos correspondientes a las fases cristalinas (211) y (112) del Ge y la (311) del  $\text{GeO}_2$ . Aun que, la intensidad de las bandas relacionadas con ZnO se disminuye por incorporación de Ge, la intensidad de todas las bandas en compósitos de Ge/ZnO aumenta conforme el incremento de la temperatura de tratamiento térmico. El aumento en las intensidades de las bandas manifiesta el incremento de la cristalinidad de los nanocompositos con el aumento de la temperatura. Las posiciones de estos picos no varían significativamente con el aumento de la temperatura.

Se obtuvieron los tamaños promedio de grano de ZnO en la película de ZnO sin tratamiento y con tratamiento térmico, y se observa que varía desde 10 nm hasta 17.5 nm (ver tabla 2). En esta tabla se presentan los valores del tamaño de grano del ZnO estimado, usando la banda (002) del espectro de rayos-X. Del valor de tamaño de grano observamos que el ZnO también tiene tamaño de grano nanométrico.

Se observa que por la incorporación de Ge en ZnO, el tamaño de las partículas de ZnO disminuye (en otras palabras, disminuye su cristalinidad) pero con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico se incrementa nuevamente su cristalinidad. La reducción del tamaño de los granos/partículas de ZnO en compósitos no tratados, probablemente es debido a la incorporación de Ge en sitios intersticiales, los cuales se segregaron a formar pequeñas partículas por tratamientos térmicos. Como el Ge incorporado en ZnO era casi el 20% del volumen de ZnO, el Ge dispersado en la matriz ZnO se manifestó como un dopante excesivo. Una observación similar se ha reportado para los nanocompositos de Cu/ZnO [15].

#### 4. Conclusiones

La fase cristalina presente de ZnO es la fase wurtzita (hexagonal) con tamaño de grano nanométrico. Los espectros XRD de las películas compósitas de Ge/ZnO muestran tanto los picos de difracción de la matriz ZnO como las de Ge y de  $\text{GeO}_2$ . Con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico la intensidad de todos los picos aumenta, manifestando el aumento de la cristalinidad de las películas con la temperatura.

El Ge incorporado en la matriz ZnO forma partículas de tamaño nanométrico observado por la técnica TEM. Las nanopartículas de Ge están distribuidas homogéneamente en la matriz ZnO. Dependiendo de la temperatura de tratamiento térmico el tamaño promedio de las nanopartículas de Ge varía entre 5-2 nm. Con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico, el tamaño promedio de las nanopartículas disminuye.

**Tabla 1.** Tamaño de las partículas de Ge en las películas compósitas de Ge/ZnO.

Temperatura de Tratamiento ( $^{\circ}$ C)	Tamaño de partícula de Ge (nm)
Sin tratamiento	5.0
200	4.4
400	2.5
600	2.3

**Tabla 2.** Tamaño de las partículas de ZnO calculadas por XRD en las películas ZnO y Ge/ZnO.

Temperatura de Tratamiento ( $^{\circ}$ C)	En películas de ZnO (nm)	En películas de Ge/ZnO (nm)
Sin tratamiento	10.0	9.0
200	14.0	13.5
400	15.0	14.0
600	17.5	17.0

### Agradecimientos

El trabajo fue apoyado parcialmente por la VIEP-BUAP (Proyecto No. II13102) y CONACyT, México.

### Referencias

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- [2] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki, and T. Nakagiri, Appl. Phys. Lett. **56**, 2379 (1990).
- [3] K. J. Chen, X. F. Huang, J. Xu, and D. FENA, Appl. Phys. Lett. **61**, 2069 (1992).
- [4] Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa, Y. Kanemitsu, and Y. Masumoto, Appl. Phys. Lett. **59**, 3168 (1991).
- [5] L. E. Brus, IEEE J. Quantum Electron. **QE-22**, 1909 (1986).
- [6] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, and Y. Maeda, Appl. Phys. Lett. **61**, 2187 (1992).
- [7] G. Casarrubias Segura, U. Pal and O. Zarate Corona, *Superficies y Vacío* **13**, 27 (2001).
- [8] (2001).
- [9] U. Pal, N. Koshizaki, S. Terauchi, T. Sasaki, *Microsc. Microanal. Microstruct.*, **8** 4003-4011 (1998).
- [10] Powder Diffraction Data, International Center for Diffraction Data, 1978.
- [11] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Second Edition, Addison Wesley, p 99-102.
- [12] U. Pal, E. Águila Almanza, O. Vázquez Cuchillo, N. Koshizaki, T. Sasaki, S. Terauchi, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **70**, 369-377 (2001).
- [13] N. Koshizaki, K. Yasumoto, S. Terauchi, H. Umehara, T. Sasaki, T. Oyama, *Nanostructured Mat.*, **9**, 147 (1997).
- [14] T. Sasaki, S. Rozbichi, Y. Matsumoto, N. Koshizaki, S. Koshizaki, H. Umehara, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **457**, 425 (1997).
- [15] T. Sasaki, Naoto Koshizaki, Jong-Won Yoon, Kenneth M. Beck, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **145**, 11-16 (2001).
- [16] O. Vázquez Cuchillo, U. Pal, C. Vázquez López, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **70**, 369-377 (2001).