

COMPORTAMIENTO ÓPTICO DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS

M.R. Joya¹, J. Barba-Ortega², Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

Recibido octubre 10, 2011 – Aceptado Marzo 15 de 2012

<http://dx.doi.org/10.18566/puente.v6n1.a10>

Resumen— En este estudio se usaron puntos cuánticos del semiconductor magnético diluido $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ y crecidos en la matriz vítrea SNAB; sintetizado por el método de fusión y sometido a determinados tratamientos térmicos. El tamaño de los puntos cuánticos es controlado por el ajuste de temperatura y tiempo de dicho tratamiento. Las propiedades ópticas fueron investigadas por fotoluminiscencia y Raman. Las Mediciones de fotoluminiscencia de las nanopartículas de CdMnS se realizaron usando diferentes líneas láser y equipos de medición. Estos espectros muestran la incorporación de los iones Mn^{2+} en los nanocristales CdS formando el compuesto $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.

Palabras clave — Semiconductor, PL, Raman, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanopartículas.

Abstract— This study used quantum dots of diluted magnetic semiconductors $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ which were grown in the glassy matrix SNAB, were synthesized by the fusion method and subjected to certain heat treatments. The quantum dot size is controlled by adjusting temperature and time of treatment. The optical properties were investigated by photoluminescence and Raman. The photoluminescence measurements CdMnS nanoparticles were performed using different laser lines and measuring equipment. These spectra show the incorporation of Mn^{2+} ions in CdS nanocrystals forming the compound $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.

Keywords— Semiconductor, PL, Raman, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, nanoparticles.

I. INTRODUCCIÓN

Los semiconductores magnéticos diluidos (DMS) son aleaciones binarias con iones magnéticos. El $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ es un ejemplo típico de este tipo de materiales. Aquí los iones de Mn^{2+} son incorporados en el semiconductor anfitrión $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ sin alterar sustancialmente la calidad cristalina de la materia [1-8]. Cuando el tamaño está en el rango de

los nanómetros, muchas de las propiedades físicas de los DMS son influenciadas por el confinamiento cuántico de los estados. Debido a las propiedades únicas de los puntos cuánticos, estas nanoestructuras tienen un gran potencial para una gran variedad de aplicaciones tecnológicas. El motivo de estudiar nanoestructuras está en el hecho de que los materiales presentan propiedades únicas y sorprendentes causadas por efectos previstos por la mecánica cuántica. El dopaje de los semiconductores nanocristalinos con los iones de manganeso divalente da como resultado nuevas propiedades ópticas en el material [1], [3] y [4]. Una manera de crecer puntos cuánticos con un costo relativamente bajo, comparado con otras técnicas es crecerlo en un sistema vítreo hospederio utilizando el método de fusión seguido por un tratamiento térmico [9].

Los semiconductores son caracterizados por poseer una pequeña brecha de energía entre la banda de conducción y banda de valencia, esa región es llamada banda prohibida o “gap” de energía. Ese gap es del orden de 2 eV para el semiconductor más común y varía con la temperatura. Los semiconductores intrínsecos son sustancias puras que a $T=0\text{K}$ tienen la banda de valencia con todos los niveles ocupados y de conducción todos los niveles desocupados. Entre este tipo de semiconductores se destaca el silicio con $E_g=1.12\text{eV}$, Germanio $E_g=0.67\text{eV}$ a temperatura ambiente. Estos semiconductores son poco utilizados en dispositivos, entre otras razones porque su conductividad es pequeña y depende de la temperatura. Las propiedades intrínsecas de los semiconductores varía si se agregan otros elementos a la red cristalina semiconductor. Así, cuando se introduce una impureza al semiconductor intrínseco para controlar las características eléctricas del semiconductor decimos que es un semiconductor extrínseco o dopado como el GaAs, PbS etc. Es posible formar también compuestos ternarios o cuaternarios a partir de los binarios. En este trabajo estamos interesados en aleación $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, semiconductores magnéticos diluidos [6-11].

Los semiconductores magnéticos diluidos son aleaciones semiconductoras en que parte de sus sitios es ocupada por iones magnéticos de un elemento de transición. Los más estudiados son

¹Miryam R. Joya, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, (correo e.: mrinconj@unal.edu.co).

²J. Barba-Ortega, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. Teléfono 3165000. Ext. 13049. (correo e.: jjbarbao@unal.edu.co).

aquellos de la forma $A_{1-x}Mn_xB$. Este compuesto permite el control de parámetros de red y banda de energía a través de la composición manganeso. Debido a ese control es una aleación excelente en la preparación de pozos cuánticos, superredes y otras heteroestructuras semiconductoras. El $Cd_{1-x}Mn_xS$ con $0 < x < 0.45$ es de estructura cristalina wurtzita [5-11]. Las propiedades más importantes de los semiconductores magnéticos diluidos surgen de la capa 3d del manganeso. En presencia de un campo magnético, es influenciado por la interacción entre los electrones d y los portadores libres, por ejemplo por excitación óptica. Esto sucede porque el campo magnético orienta los spines. Estos materiales son usados como marcadores biológicos fluorescentes, o para diagnóstico por imagen de células cancerígenas

[5-7]. Otra de las aplicaciones es en la fabricación de LEDs de luz blanca que son más eficientes que las lámparas fluorescentes e incandescentes, lo cual reduce el consumo de electricidad para la iluminación.

II. RESULTADOS Y DISCUSION

Los puntos cuánticos CdS fueron sintetizados en una matriz vítrea SNAB, luego sometidos a un proceso de temperatura. Los espectros Raman fueron realizadas a temperatura ambiente. El equipo utilizado fue el JY-T64000 con la línea 633 nm en la geometría de retro dispersión. Para la fotoluminiscencia la línea 350nm y la micro-luminiscencia 488nm.

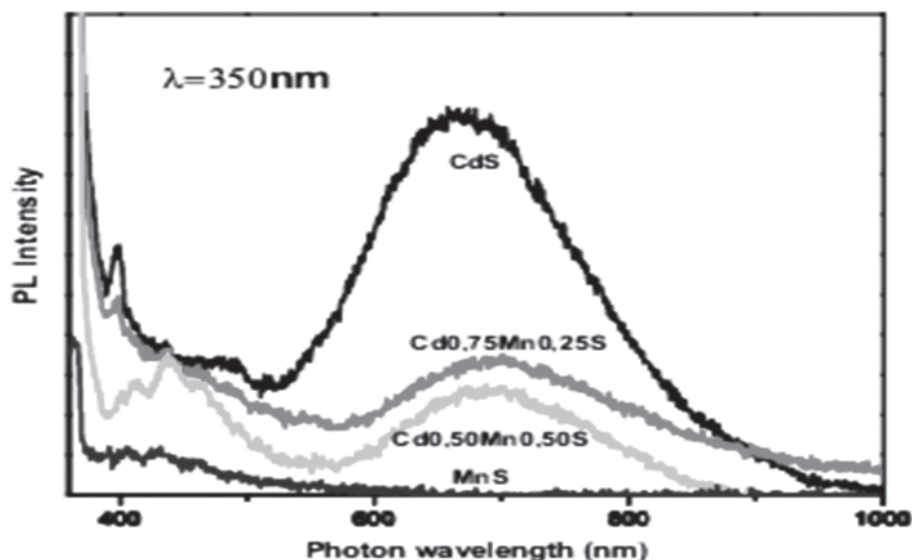


Fig. 1 .Fotoluminiscencia en las muestras $Cd_{1-x}Mn_xS$ crecidas en la matriz vítrea, usando como línea de excitación 350nm que pertenece al violeta

En la Fig. 1 se muestra la fotoluminiscencia para las muestras $Cd_{1-x}Mn_xS$ utilizando cubetas especiales para líquidos es decir transparentes para líneas de excitación entre 200nm-900nm. Cuando un material absorbe radiación y la energía del fotón incidente es suficiente para remover un electrón de la banda de valencia para la banda de conducción se da origen a un portador de carga positivo en la banda de valencia, llamado hueco. En estos espectros observamos que para el material CdS la intensidad

de la fotoluminiscencia es mayor, pero a medida que la concentración de CdS disminuye la intensidad también, siendo prácticamente nula para el MnS. Esta intensidad relativa está relacionada con la cantidad de defectos en la red, siendo mayor la cantidad de defectos a medida que aumenta el MnS. El ancho del espectro de emisión determina el tiempo de vida del proceso luminiscente en cuestión. En este caso es mayor para $Cd_{0.7}Mn_{0.25}S$.

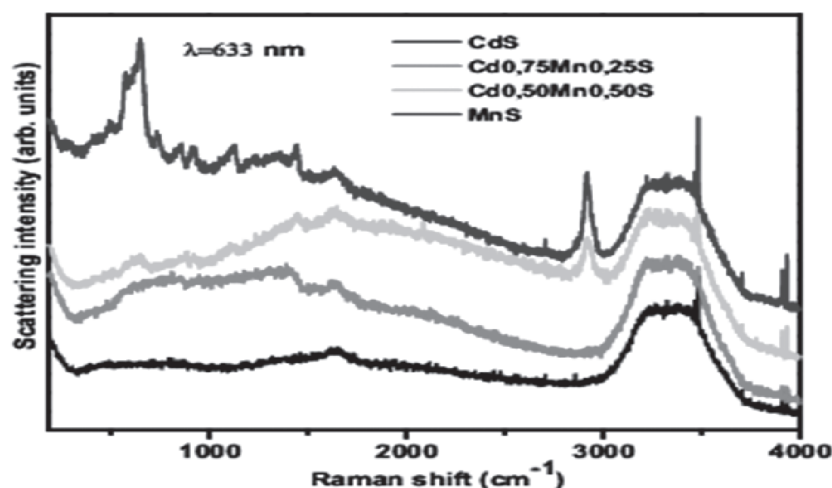


Fig. 2. Espectros Micro Raman en los puntos cuánticos de Cd1-xMnxS con la línea de excitación 633 nm

En la Fig. 2 se muestra los espectros micro Raman para las nanopartículas de Cd1-xMnxS. Normalmente en la literatura la línea dominante Raman de los puntos cuánticos Cd1-xMnxS es el modo entorno de 300 cm⁻¹, que muestra una asimetría para $\omega < 300$ cm⁻¹. Este pico aparece normalmente con las líneas de excitación hacia el violeta, a medida que se acerca al infrarrojo su intensidad va disminuyendo. Espectroscopia Raman los picos correspondientes a O1T y 2LO a 300 y 600 cm⁻¹. Este cambio significativo en la intensidad del primer armónico se observó al usar como línea de excitación la de 633nm. Con esta línea de excitación, su intensidad del primer armónico es muy baja, lo que indica que solamente con líneas de excitación hacia el violeta se observaría. Los espectros Micro Raman se muestran más cristalinos para las composiciones de MnS alto; a medida que la composición es mayor en CdS el material es amorfo.

Este comportamiento también puede estar influenciado por el medio acuoso en el cual se encuentran las nano partículas, este medio puede estar afectando los modos vibracionales del material. Este comportamiento se refleja en el apareamiento de bandas ancha entorno de los 3300cm⁻¹, banda que se mantiene constante para todas las muestras, siendo un indicativo del medio acuoso. La línea usada de excitación es de muy baja energía, lo que se recomienda para este tipo de materiales ir hacia el violeta como línea de excitación para obtener mejores resultados. Estas medidas ópticas son previas a las que se harán en el material por AFM, FT_Raman, UV-VIS, y aplicando campo magnético entre otras técnicas de caracterización. Los resultados obtenidos en la figura 2 son comparables a los obtenidos en la Fig. 1.

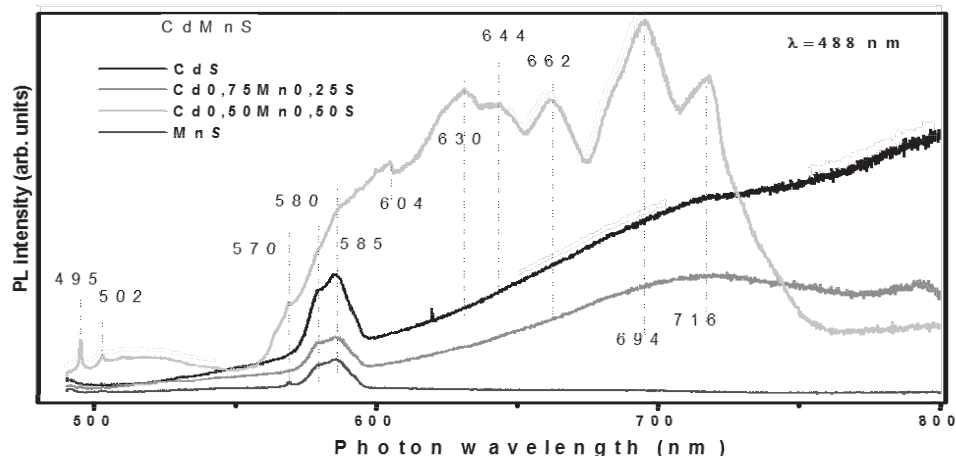


Fig. 3. Micro-fotoluminiscencia para las muestras de Cd1-xMnxS, con la línea de excitación 488nm.

La Fig. 3 muestra una gran diferencia con la Fig. 1. En este caso no tenemos los espectros normalizados, sin embargo, podemos decir que los espectros de las tres muestras $\text{Cd}_0,75\text{Mn}_0,25\text{S}$, MnS , CdS están una correcta concordancia con la Fig. 1. Pero la muestra de $\text{Cd}_0,50\text{Mn}_0,50\text{S}$ presenta un comportamiento muy diferente que posiblemente este influenciada por la matriz líquida. Claro que tenemos que tener en cuenta la región en la cual estamos trabajando. Si nosotros ampliamos en la figura 1 la región entre 100nm-600nm es muy parecida. Por eso hay que tener en cuenta en el momento de hacer este tipo de estudios la información que estamos interesados para escoger correctamente la región de estudio y la línea de excitación.

CONCLUSIONES

En conclusión, hemos registrado los espectros micro Raman y de fotoluminiscencia para puntos cuánticos de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, con el fin de investigar que se han sintetizado con éxito en una matriz de vítrea. En investigaciones previas las imágenes de AFM confirmaron el radio medio de los puntos cuánticos que ha sido estimado a partir de la aproximación de masa efectiva [9]. La gran diferencia entre las curvas de ajuste en las diferentes figuras muestra claramente la incorporación del Mn al material. Creemos que este trabajo puede ser útil para las investigaciones futuras sobre las propiedades físicas de los puntos cuánticos CdS . A partir de estos resultados concluimos que las líneas excelentes de excitación para este tipo de muestras son las violetas o azules.

REFERENCIAS

- [1] In-Hwan Choi, Peter Y. .Structural and optical properties of cubic-CdS and hexagonal-CdS thin films grown by MOCVD on GaAs substrates using a single-source precursor $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{CdN}_2\text{S}_4$ Phys. Status Solidi (b), 242 (2005),
- [2] Basudev Pradhan, Ashwani K. Sharma, Asim K. Ray J.Conduction studies on chemical bath-deposited nanocrystalline CdS thin films Cryst. Growth, 304 (2007).
- [3] Wall Franciosi, D.W. Niles, R. Reifengerger, C. Quaresima, M. Copozi, P. Perfetti;Electronic structure of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ternary semimagnetic alloys Phys. Rev. B, 41 (1990).
- [4] R. Leitsmann, F. Bechstedt Surface influence on stability and structure of hexagon-shaped III-V semiconductor nanorods J. Appl. Phys., 102 (2007).
- [5] C.T. Tsai, S.H. Chen, D.S. Chu, W.C. Chu. Fabrication and physical properties of radio frequency sputtered $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ thin films.Phys. Rev. B, 54 (1996).
- [6] O. Zelaya-Angel, F. de L. Castillo-Alverado, J. Avendano-Lopez, A. Escamilla-Esquivel, G. Conteras-Puente, R. Lozada-Morales, G. Torres-Deigado; Raman studies in CdS thin films in the evolution from cubic to hexagonal phase RSolid State Commun., 104_1 (1997).

- [7] , Klimov V I, Ivanov S A, Nanda J, Achermann M, Beze I, McGuire J A and Piryatinski A.Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals .*Nature* **447**, (2007).
- [8] Murali K R, Thirumoorthy P and Sengodan V, Photoelectrochemical behaviour of pulse plated CdS films *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **20** (2009).
- [9] M E. Soares de F. Neto, N. O. Dantas, S. Alves L, M and G. Eugenio Marques.Magneto-optical properties of $\text{Cd}(1-x)\text{Mn}(x)\text{S}$ nanoparticles: influences of magnetic doping, Mn^{2+} ions localization, and quantum confinement *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012.
- [10] Freitas Neto, Ernesto S.;Dantas, Noelio O.;Barbosa Neto, Ne wton M.; Guedes, Ilde; Chen, Felipe.Control of luminescence emitted by $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanocrystals in a glass matrix: x concentration and thermal annealing *Nanotechnology*,22, (2011).
- [11] Na CW, Han DS, Kim DS, Kang YJ, Lee JY, Park J, Oh DK, Kim KS, Kim D .Photoluminescence of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x < \text{or} = 0.3$) nanowires. *J Phys Chem B*.110 (2006).

BIOGRAFÍA

José Barba Ortega, Profesor Asociado – Departamento de Física - Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. Físico Universidad Industrial de Santander, Colombia. Magister en Física Universidad Industrial de Santander, Colombia. Doutor em Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, Brasil. Pós-Doutorado em Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, Brasil.



Dra. Miryam Rincón Joya, Profesora Asistente – Departamento de Física - Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá Lic. Física y Matemática Universidad Tecnológica y Pedagógica de Tunja, Colombia. Especialización en Física y Matemática Universidad Tecnológica y Pedagógica de Tunja. Magister en Física Universidade Federal de São Carlos, SP-Brasil. Doutora em Física, Universidade Federal de São Carlos, SP- Brasil.

