

Resumen estructuras core-shell

M. Bandera

Core/Shell

Los materiales nanoestructurados o nanoestructuras tienen una importancia significativa debido a sus propiedades ópticas y electrónicas. Las nanoestructuras se pueden clasificar de acuerdo con la dimensión de confinamiento espacial de los electrones (2D, 1D y 0D). Hablamos de confinamiento cuántico cuando el radio de la nanoestructura semiconductor es menor o igual al radio de Bohr del excitón (es decir, la distancia entre el hueco que deja un electrón al pasar de la banda máxima de valencia a la banda mínima de conducción) [1], como consecuencia de esto, el espectro de energía de la nanoestructura resulta ser discreto, y su banda prohibida E_g también se vuelve dependiente de su dimensión [2]. El movimiento de los electrones y los huecos están confinados espacialmente en una región más pequeña que la longitud de onda de De Broglie [2].

Como consecuencia del confinamiento cuántico, la estructura de banda de las nanoestructuras semiconductoras se modifica debido a los cambios en la densidad de estados en la banda de conducción y de valencia que afecta el nivel de ocupación y la transición entre bandas [2]. En principio, las nanoestructuras tendrán mejores propiedades que las estructuras masivas (o *bulk*) ya que la banda prohibida es más grande, y sus propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y conductoras también son diferentes a las estructuras masivas, además al ser las nanoestructuras más pequeñas que las estructuras masivas, aumenta la relación superficie-volumen, que conduce a un incremento en la energía libre y hace que las nanoestructuras sean más dinámicas y reactivas [1].

Esto también da como resultado que la mayoría de los enlaces asociados con la superficie estén sin completar (es decir, que los enlaces estén libres o colgando), estos enlaces colgantes normalmente introducen estados superficiales a la banda prohibida [1,3], influyendo en las propiedades de las nanoestructuras. La pasivación de la superficie es esencial en el estudio y desarrollo de las propiedades de las nanoestructuras como son el caso de los nanohilos ya sea de Si o Ge donde es común utilizar como agente pasivante el hidrógeno (H) [3].

La pasivación inorgánica, implica la pasivación total de los estados trampa superficiales, la pasivación también se ha llevado a cabo mediante el crecimiento excesivo de una capa inorgánica, usualmente un segundo semiconductor, el material resultante en este proceso se conoce como *Core/Shell* [1]. Las nanoestructuras semiconductoras *core-shell* están compuestas por al menos dos materiales semiconductores; el desarrollo de un caparazón (o *shell*) aumenta el rendimiento cuántico al pasivar los estados trampa de la superficie, mejorando significativamente las propiedades de las nanoestructuras y también ayuda a que sean menos sensibles a los cambios ambientales y de fotooxidación [1].

Al haber una heterounión entre dos semiconductores, los *core-shell* se pueden clasificar generalmente en tres grupos; como tipo I, tipo I inverso y tipo II (figura 1). En un *core-shell* tipo I, el material del caparazón tiene una banda prohibida más ancha que el material del núcleo (*core*), es decir, que al igual que una heteroestructura tipo I, tanto los electrones y los huecos van a estar restringidos en el núcleo. En el tipo I inverso, la banda prohibida del material del núcleo es mayor que la del material del caparazón, ocasionando que los electrones y huecos se localicen parcial o completamente en el caparazón; y se puede ajustar la longitud de onda de emisión al cambiar el grosor del caparazón. Finalmente, en los *core-shell* tipo II, al igual que una heteroestructura tipo II, el borde de la banda de valencia y de conducción del núcleo es más alto o bajo que los bordes de la banda del caparazón [1], esto lleva a que los electrones y los huecos queden restringidos en diferentes capas del semiconductor.

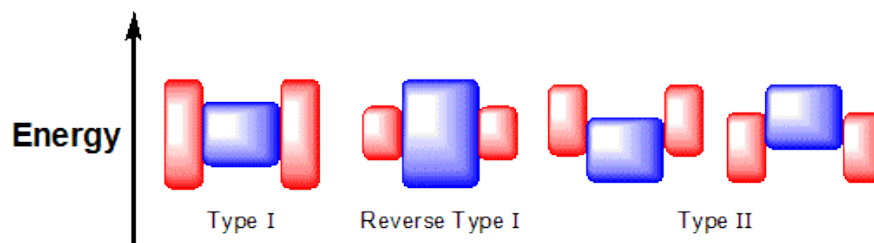


Figure 1: Diagrama esquemático del alineamiento de banda para los diferentes tipos de estructuras *core-shell*.

Al igual que otras nanoestructuras, los *core-shell* tienen una gran variedad de aplicaciones como en el área de la biomedicina, en la farmacéutica, electrónica, óptica, entre otras. Los nanohilos semiconductores son nanoestructuras que representa una plataforma tecnológica prometedora con una amplia gama de aplicaciones que van desde dispositivos electrónicos [4] y fotónicos [5] hasta sensores bioquímicos o transistores de efecto de campo [6]. El termino nanohilo (o *Nanowire*) se limitará a hilos homogéneos independientes con una relación de aspectos muy grande (donde la longitud experimental típica es del orden de micras, que en teoría se trata como infinitas), a diferencia de un hilo cuántico (*Quantum Wire*) que se refiere a las estructuras integradas [3].

Los nanohilos se pueden sintetizar mediante una variedad de mecanismos de crecimiento como el mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS) [2], que proporciona mucha flexibilidad en términos de catalizador y sustrato cambiables [7]. Además, las técnicas de epitaxia de haz molecular o químico permiten un control preciso de la dirección de crecimiento, la fase cristalina y composición de los nanohilos [7]; como lo presenta Ang Li *et al* en [7] en la síntesis de nanohilos de AlAs mediante epitaxia de haz químico (CBR) asistida por oro (Au) como catalizador. Además, proponen la síntesis de un caparazón de GaAs de 1 nm de espesor para proteger los nanohilos de AlAs de la oxidación.

Las nanoestructuras unidimensionales (1D) como los nanohilos, se han cultivados en varias formas y geometrías, la mayoría de los hilos desarrollados por el método VLS tienen una sección transversal hexagonal [8], por ejemplo, los nanohilos sintetizados en [9] que consisten en un núcleo de GaAs recubierto por un caparazón de $Al_xGa_{1-x}As$ y un segundo

conjunto de nanohilos sintetizados con una capa de 5 nm de AlAs entre el núcleo de GaAs y el caparazón de $Al_xGa_{1-x}As$. Donde el núcleo como la capa externa tenían una sección transversal hexagonal.

Los nanohilos semiconductores, producidos por el método VLS son considerados también para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos, como hacen en [10] que analizan la incorporación de telurio (Te) como un dopante de tipo n en los nanohilos *core-shell* de GaAs, su influencia en el crecimiento, la morfología resultante de los nanohilos y la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos.

Otro campo importante de estudio de las nanotecnologías son el estudio de las propiedades y diseño de dispositivos ópticos para una variedad de aplicaciones en etiquetado y/o detección biológica, diodos emisores de luz [5], entre otros; como investigan en [11] sobre las propiedades ópticas y la dinámica de relajación del portador de nanohilo *core-shell* de GaAs/AlAs/GaAs recubiertos de Al y Au usando catodoluminiscencia (CL). Los nanohilos se sintetizaron utilizando VLS autoasistido en un sistema de epitaxia de haz molecular de alta pureza, con anchos de $\sim 100\text{nm}$ y $\sim 12\mu\text{m}$ de longitud con una sección transversal hexagonal (figura 2), también consideraron forma de secciones transversales cuadradas y circulares y con diferentes dimensiones, observando que los cálculos dependen en gran medida del diámetro del nanohilo y la forma de la sección transversal.

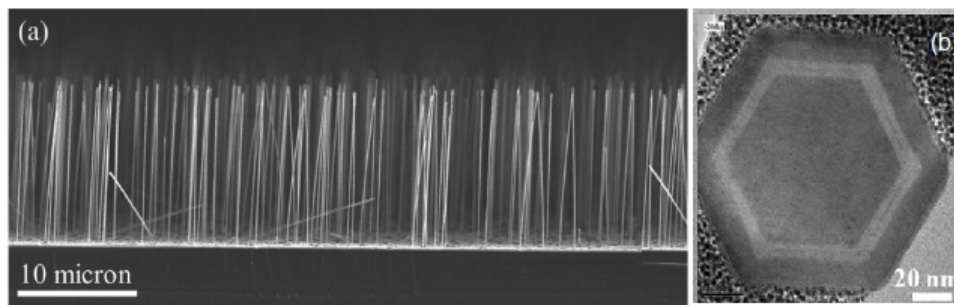


Figure 2: Imagen microscopía electrónica de barrido de los nanohilos *core-shell* de GaAs/AlAs/GaAs, **a)** vista lateral, **b)** sección trasversal del nanohilo, figura tomada de [11]

M. E. Pistol en [8] calcula las estructuras de banda para diferentes combinaciones de nanohilos *core-shell* tensos, utilizando la teoría de la elasticidad, la teoría $k \cdot p$ y la aproximación de banda única (*single-band approximation*), y además calculan las masas efectivas medias en el punto Γ . En este trabajo consideran nanohilos de *zinc-blende* III-V orientados a lo largo de [111] con sección transversal hexagonal, sin embargo, también sugieren que sus resultados se aplican a los nanohilos con sección transversal circular.

De las combinaciones estudiadas de nanohilos *core-shell* en [8] concluyen que la deformación es independiente del tamaño total del nanohilo, mientras que la energía de confinamiento si dependerá de esto. Y ya que GaAs es casi compatible con la red de AlAs, y son muy similares, concluyen que un nanohilo *core-shell* de AlAs/GaAs será de tipo I inverso, mientras que un nanohilo con núcleo de GaAs y un caparazón de AlAs será un *core-shell* tipo I formando un pozo cuántico.

En otro estudio de nanohilos *core-shell*, utilizan un modelo atomístico como la teoría de la elasticidad continua para calcular las distribuciones de tensión en los nanohilos, encontrando que un material *core-shell* no solo se estira y comprime, sino que también se deforma [12]. También hay estudios que analizan las propiedades de transporte térmico de los nanohilos de silicio (Si) recubiertos de germanio (Ge) utilizando simulaciones de dinámica molecular fuera del equilibrio [13].

Finalmente se podría concluir que a pesar de que las nanoestructuras *core-shell* tienen una gran variedad de aplicaciones prometedoras, sus estudios mediante modelos atomísticos son escasos, y más aún estudios enfocados a los efectos de la pasivación como tal en la nanoestructura. A diferencia de los nanohilos que cuentan con una mayor cantidad de investigaciones, como lo hacen en [2] para un nanohilo de silicio, que investigan los fundamentos y las aplicaciones del confinamiento cuántico en los nanohilos, también la relación entre la banda prohibida y el diámetro de los nanohilos, encontrando que el confinamiento cuántico debe su origen a la tensión de la superficie resultante de la pasivación. O cálculos de la estructura de banda de nanohilos de silicio pasivados con hidrógeno con sección transversal cuadrada utilizando pseudopotenciales empíricos no locales [14].

También hay trabajos como el de L. C. Lew Yan Voon *et al* en [3] que proporciona una revisión de los cálculos de nanohilos semiconductores, comparando los resultados obtenidos utilizando el método $k \cdot p$, modelo empírico *tight-binding*, pseudopotenciales semiempíricos y *ab initio*. Centran su revisión a los cálculos de las propiedades electrónicas, donde la forma más directa de estudiarlas es haciendo nanohilos de diferentes tamaños, formas y orientaciones. A parte de ser este trabajo una breve descripción de las principales teorías que prueban las propiedades electrónicas de los nanohilos, concluye que el modelo de pasivación juega un papel importante en las propiedades electrónicas para nanohilos pequeños.

References

- [1] A. N. Yadav, A. K. Singh, and K. Singh, "Synthesis, properties, and applications of ii-vi semiconductor core/shell quantum dots," in *Core/Shell Quantum Dots*. Springer, 2020, pp. 1–28.
- [2] N. S. Mohammad, "Understanding quantum confinement in nanowires: basics, applications and possible laws," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, no. 42, p. 423202, 2014.
- [3] L. Voon, Y. Zhang, B. Lassen, M. Willatzen, Q. Xiong, and P. C. Eklund, "Electronic properties of semiconductor nanowires," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 8, no. 1, pp. 1–26, 2008.
- [4] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K.-H. Kim, and C. M. Lieber, "Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks," *Science*, vol. 294, no. 5545, pp. 1313–1317, 2001.
- [5] Y. Huang, X. Duan, and C. M. Lieber, "Nanowires for integrated multicolor nanophotonics," *Small*, vol. 1, no. 1, pp. 142–147, 2005.
- [6] T. Bryllert, L.-E. Wernersson, T. Löwgren, and L. Samuelson, "Vertical wrap-gated nanowire transistors," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 11, p. S227, 2006.

- [7] A. Li, D. Ercolani, L. Lugani, L. Nasi, F. Rossi, G. Salviati, F. Beltram, and L. Sorba, "Synthesis of alas and alas-gaas core-shell nanowires," *Crystal growth & design*, vol. 11, no. 9, pp. 4053–4058, 2011.
- [8] M.-E. Pistol and C. Pryor, "Band structure of core-shell semiconductor nanowires," *Physical Review B*, vol. 78, no. 11, p. 115319, 2008.
- [9] L. Francaviglia, Y. Fontana, S. Conesa-Boj, G. Tütüncüoglu, L. Duchêne, M. B. Tanasescu, F. Matteini, and A. Fontcuberta i Morral, "Quantum dots in the gaas/al x gal- x as core-shell nanowires: Statistical occurrence as a function of the shell thickness," *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 3, p. 033106, 2015.
- [10] J. A. Czaban, D. A. Thompson, and R. R. LaPierre, "Gaas core-shell nanowires for photovoltaic applications," *Nano letters*, vol. 9, no. 1, pp. 148–154, 2009.
- [11] Y. Estrin, D. H. Rich, A. V. Kretinin, and H. Shtrikman, "Influence of metal deposition on exciton-surface plasmon polariton coupling in gaas/alas/gaas core-shell nanowires studied with time-resolved cathodoluminescence," *Nano letters*, vol. 13, no. 4, pp. 1602–1610, 2013.
- [12] J. Grönqvist, N. Søndergaard, F. Boxberg, T. Guhr, S. Åberg, and H. Xu, "Strain in semiconductor core-shell nanowires," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 5, p. 053508, 2009.
- [13] M. Hu, K. P. Giapis, J. V. Goicochea, X. Zhang, and D. Poulikakos, "Significant reduction of thermal conductivity in si/ge core-shell nanowires," *Nano letters*, vol. 11, no. 2, pp. 618–623, 2011.
- [14] J. Kim and M. V. Fischetti, "Empirical pseudopotential calculations of the band structure and ballistic conductance of strained [001],[110], and [111] silicon nanowires," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 3, p. 033716, 2011.