



## Propiedades morfológicas y estructurales de películas nanocristalinas PbS: In<sup>3+</sup>

Karina Barrios Hernandez, L. A. Chaltel Lima, O. Portillo Moreno

Laboratorio de Ciencias de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México, Av. 14, San Claudio, Av. 14, San Claudio, Col. San Manuel Puebla, México. P.O. Box 1067, 72001

**Resumen:** Se presenta resultados del crecimiento de Nanocristales en películas delgadas de PbS obtenidas por la técnica de Baño Químico (BQ) a la temperatura de  $T = 40 \pm 2^\circ\text{C}$ . El objetivo de este trabajo es estudiar los efectos de la impurificación sistemática en las propiedades morfológicas y estructurales del PbS en función de la concentración de In<sup>3+</sup>. Los cambios morfológicos son investigados por Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), la fase cristalina es investigada por Difracción de rayos-X (DRX). Mediante esta técnica fue identificada fase cubica en todas las películas. El tamaño de grano es cuantificado utilizando los patrones de DRX utilizando el ancho medio del plano cristalino (200), para las muestras sin impurificar es ~32 nm, mientras que las impurificadas: 24-14nm. También se incluye el cálculo de la energía de Gibbs para el proceso de la impurificación.

**Palabras clave:** Películas delgadas, nanocristales, potencial de celda, confinamiento cuántico, complejo de coordinación.

### 1. Introducción

El sulfuro de plomo (PbS) es un material semiconductor obtenido mediante la combinación de los elementos correspondiente a los grupos IV-VI de la tabla periódica, con brecha de energía prohibida de 0.41 eV, adecuada para aplicaciones en la construcción de detectores de radiación infrarroja del espectro electromagnético. Existe creciente interés en la síntesis de nanopartículas semiconductoras con dimensiones del cristal de 5-50 nm. Con

el fin de ajustar las propiedades morfológicas y estructurales, se ha realizado impurificación sistemática con metales de transición, tierras raras y moléculas orgánicas. En estos materiales se investiga los parámetros: concentraciones de los reactivos, temperatura, pH, tiempo de depósito y la concentración del impurificante (S. Bushan, 2002) (Rakesh K., 2006), (M. Kamruzzaman, 2012). La investigación del efecto producido por la impurificación del PbS, tiene como objetivo modificar y



controlarlas propiedades ópticas y estructurales en estos semiconductores (O. Portillo, 2012). En este trabajo se realiza la impurificación sistemática del PbS, mediante la técnica de Deposito por Baño Químico (BQ) con la solución del impurificante que contiene (en este caso el ion  $\text{In}^{3+}$ ) e investigar los cambios morfológicos y cristalinos como: fase cristalina, tamaño de grano y morfología superficial. La composición expresada en porcentaje de átomos y la morfología superficial de las películas se realizó mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) utilizando un microscopio Carl Zeiss Auriga 39-16 ajustado a un analizador de dispersión de emisión de rayos-X (EDX). La topografía superficial y rugosidad es obtenida mediante Microscopia de Fuerza Atómica (MFA) con un microscopio A3000 Armstrong advanced In. La estructura cristalina es investigada mediante un equipo de difracción de Rayos-X Discover Diffractometer que emite una línea de  $\text{Cu K}_\alpha$  y el tamaño de grano es cuantificado con la fórmula de Scherers con el ancho medio de los patrones de DRX.

## 2. Desarrollo Experimental

La preparación de las películas de PbS, no impurificar e impurificadas con la solución que contiene el impurificante (el ion  $\text{In}^{3+}$ ), se realiza mediante la técnica por Baño Químico (BQ) manteniendo constante el pH  $\sim 11.0$ , depositadas sobre sustratos de vidrios portaobjetos previamente tratados

químicamente y lavados con solución jabonosa. Las películas son preparadas con cinco niveles diferentes volúmenes de impurificante ( $V_{[\text{In}^{3+}]}$ ) de: 2, 4, 6, 8, 10 mLs de  $\text{In}(\text{NO}_3)_2$ . Las concentraciones de los reactivos, limpieza del sustrato y condiciones de reacción son reportadas en trabajos previos (O. Portillo, 2012), (R. Palomino, 2013). Las muestras se etiquetaron: PbS0 para la no impurificada y PbSIn2-PbSSIn10 las impurificadas respectivamente. Finalmente las películas son retiradas del vaso de reacción y secadas con flujo de aire caliente. La película PbS0 muestran especularidad semejante al de un espejo y presentan color plata metálico oscuro, sin embargo la impurificadas son transparente a simple vista y son diferencia en color comparadas con la no impurificada.

## 2. Parte experimental y equilibrios Químicos

La formación del complejo de coordinación  $[\text{Pb}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , es un parámetro clave para la liberación de iones  $\text{Pb}^{2+}$  y lenta combinación con  $\text{S}^{2-}$ , en estas condiciones, la formación espontánea del precipitado PbS es un proceso controlado (O. Portillo, 2006). La formación de la película se realiza de acuerdo a las siguientes etapas: (a) la tiourea, por hidrólisis genera los iones  $\text{S}^{2-}$  en solución acuosa (b) el complejo de coordinación  $[\text{Pb}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  se genera indirectamente mediante la combinación de las soluciones:  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , KOH y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (c), al mismo tiempo, la



liberación lenta del ion sulfuro reacciona lentamente con el ion  $Pb^{2+}$  y esto permite controlar la precipitación espontánea, favoreciendo la formación de la película depositada lentamente en la superficie del sustrato de vidrio.

A continuación se presenta la secuencia de reacciones mediante la técnica de BQ: La hidrólisis de la tio urea genera los iones  $S^{2-}$  y  $CO_3^{2-}$  de acuerdo a (S. Seghaier, 2006)



Por disociación del acetato de Plomo, se genera los iones  $Pb^{2+}$



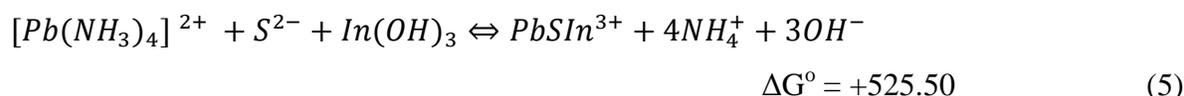
El ion complejo de coordinación libera los iones  $Pb^{2+}$  y se combina lentamente con los iones  $S^{2-}$



La hidrólisis del impurificante presenta el siguiente equilibrio



La reacción general para la obtención de PbS impurificado con  $In^{3+}$  es:



De la ecuación (5), se observa que el cambio de energía libre es positivo, por lo que esta reacción no es espontánea y se favorece la incorporación de  $In^{3+}$  en forma iónica en la estructura cristalina del PbS considerando nuestras condiciones de trabajo: pH, temperatura, agitación y las concentraciones de reactivos reportados previamente por nuestro grupo (M. Chavez, 2011).

### 3. Resultados y discusión

El análisis cuantitativo semi-empírico de las películas, se realiza mediante la técnica de Dispersión de Rayos X (EDAX) en diferentes regiones de las películas para asegurar su homogeneidad de nuestros resultados y la composición de los elementos se identifica: Pb, S e In.

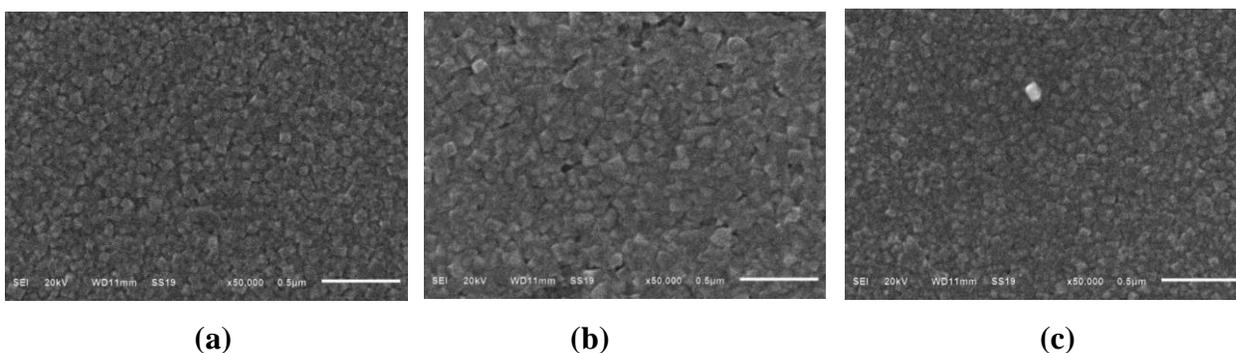


Muestra	Concentración atómica		
	Pb	S	In
PbS-0	56.35	43.05	0.0
PbS-In6	60.10	30.38	9.52
PbS-In10	46.29	38.49	15.22

**Tabla I. Concentración atómica de S, Pb, y In en las muestras PbSIn obtenidos mediante espectroscopia de dispersión de electrones.**

En la tabla 1 se compilan las concentraciones atómicas de los mencionados elementos. Los valores de los porcentajes atómicos de In presentan un máximo del 15,22%. Esos resultados son semi-empíricos, sin embargo no están alejados de las verdaderas concentraciones atómicas. Con la Técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) se obtienen micrografías de las películas y son mostradas en la Figura 1 (a) PbS0, (b) PbnSIn6, (c) PbSIn10. No se muestran las imágenes de las películas PbsIn2, PbsIn4 y PbsIn8 porque no muestran diferencias significativas con las mostradas. En estas imágenes se aprecia en la parte inferior derecho una

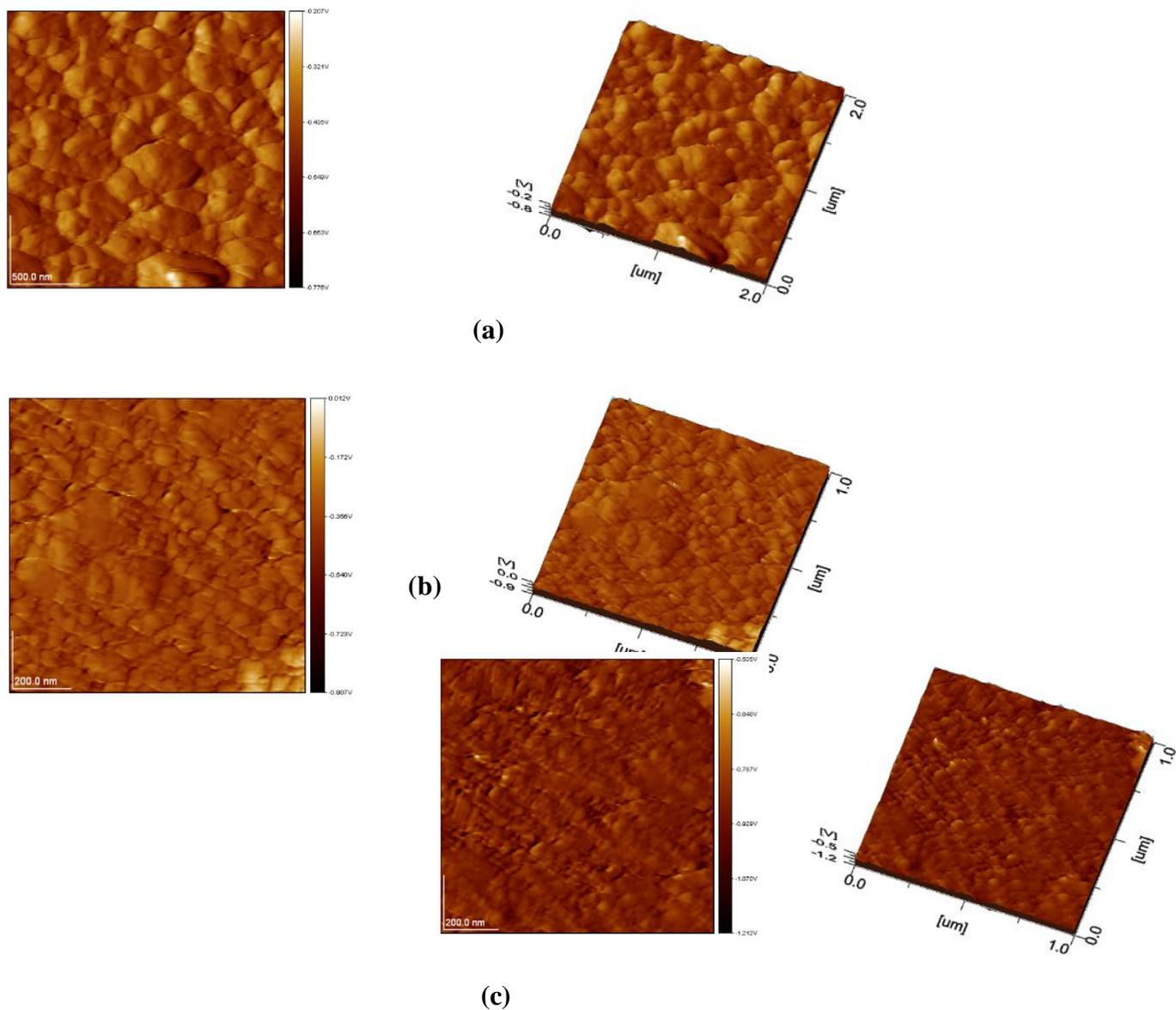
barra de escala comparativa de 0.5  $\mu\text{m}$ . Se puede apreciar que la morfología de la superficie es uniforme, compacta y de naturaleza policristalina. Las micrografías de SEM se observa disminución del tamaño de grano (TG) con el incremento del  $V_{[\text{In}3+]}$ . Podemos concluir que la impurificación es un parámetro clave en las propiedades morfológicas de las películas PbSIn. Como se muestra en la Figura 1 (a) En PbS0 los cristales se distribuyen de manera uniforme en la superficie. Sin embargo, en la Figura. 2 (b) y (c) el TG de PbSIn decrece y depende de la concentración del impurificante como ha sido reportado (H. Lima, 2013).



**Figura 1. Micrografías de las películas: (a) PbS0, (b) PbS8 y (c) PbSIn10.**



Las imágenes en 2D y 3D de las películas PbS0-PbSIn son obtenidos mediante la técnica de Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) son mostradas en la Figura 2. (a) PbS0, (b) PbSIn6 y (c) PbS10.



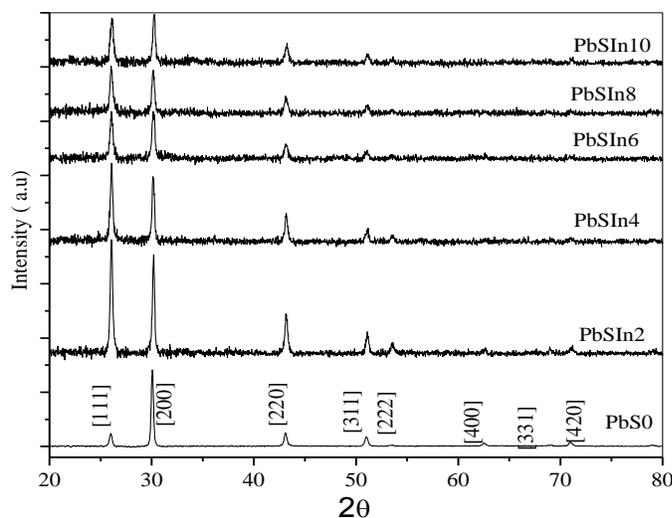
**Figura 2. Imágenes morfológicas 2D y 3D de la superficie PbS0-PbSIn obtenidas mediante MFA.**

En estas imágenes se aprecia con mas detalle que mediante la técnica MEB el efecto de la impurificación con los  $V_{[In_{3+}]}$  produce disminución del TG de acuerdo a (b) y (c). De



estas mismas imágenes se aprecia que el TG es de ~30-20 nm. Los cristales se distribuyen uniformemente formando una superficie cristalina homogénea y compacta con granos que muestran naturaleza policristalina. El mismo equipo cuantifica la rugosidad de la superficie mediante un programa de cómputo. La rugosidad de la superficie es muy pequeña de ~6.5 nm. El efecto del incremento del  $V_{[In_{3+}]}$  se aprecia disminución gradual del TG y se hace evidente al comparar las imágenes de MFA para las películas PbS0 y PbSIn10 (R. Palomino, 2013), (M. Chavez, 2011), (H. Lima, 2013).

Mediante DRX se investiga las propiedades cristalinas de las películas. La figura 3 muestra los difractogramas de las películas. Los difractogramas son colocados en orden ascendente comenzando en la parte inferior con el difractograma de la película PbS0 y a continuación para las películas impurificadas con el objetivo de compararla fase cristalina. En estos difractogramas se aprecian picos localizados en las posiciones siguientes angulares:  $2\theta = 26.00^\circ, 30.07^\circ, 43.10^\circ, 51.00^\circ, 53.48^\circ$  corresponden a los planos cristalinos: (111), (200), (220), (311), (222) respectivamente. Comparando con los estándares, se identifica fase cúbica o zinc-blenda (ZB) del PbS. No se aprecia ningún otro pico diferente a los correspondientes del PbS que muestre la formación de algún otro compuesto diferente. El pico de mayor intensidad corresponde para PbS0, que se asocia a la existencia de un mayor número de planos (200) o que presentan un número pequeño de defectos cristalinos (O. Zelaya, 2011). Se observa que los cristales en las películas impurificadas crecen con orientación preferencial al plano (111), plano que tiene una energía superficial menor en la fase ZB. Los picos de XRD presentan marcado ensanchamiento con el volumen de impurificante y se asocia con la reducción del tamaño de cristal y por defectos en la red cristalina (T. Ungar, 2001).

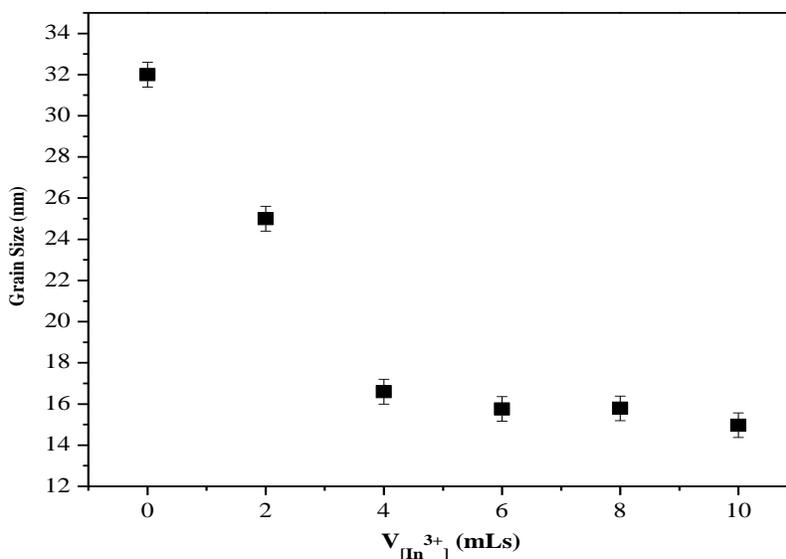


**Figura 3. Difractogramas de RX para las películas PbS0-PbSIn, los patrones se colocan consecutivamente con el volumen de impurificante.**



El TG de las todas películas se calcula mediante la fórmula de Scherer; utilizando el pico principal difracción de rayos X de acuerdo a reportes previos (O. Portillo, 2011), (R. Palomino, 2013), (O. Portillo, 2006), (H. Lima, 2013). La figura 4 muestra un gráfico del TG vs  $V_{[In^{3+}]}$  para las películas PbSO-PbSIn correspondientes al plano cristalino (200). Se aprecia en este gráfico la reducción gradual del TG. Para la película PbSO es de  $\sim 32$  nm y para las impurificadas decrece de  $\sim 24$ -14 nm lo que confirma con los resultados obtenidos mediante MEB y MFA. Existen dos causas posibles del ensanchamiento de los picos de DRX. El primero es el incremento de la heterogeneidad de las películas debido a la ocupación de los iones  $In^{3+}$  en la red huésped, este fenómeno atribuye al impurificante. Una segunda causa es la

disminución del TG, estos efectos están asociados con la formación de nanocristales en el régimen cluster-cluster. Por el contrario en películas crecidas a través de mecanismo de ion-ion que consiste en la formación de nanocristales de PbS. Los datos de los radios iónicos son:  $Pb^{2+} = 0.84 \text{ \AA}$ ,  $S^{2-} = 1.84 \text{ \AA}$  y  $In^{3+} = 0.81 \text{ \AA}$ , por lo tanto, para una baja concentración relativa de  $In^{3+}$  la mayoría puede encontrarse en (i) los sitios  $Pb^{2+}$  vacantes, que de otro modo se encontraría vacío (ii) en los sitios provocando la aparición de intersticios causados por las vacancias del ion  $Pb^{2+}$  y (iii) en posiciones intersticiales, se puede mencionar que la estructura cristalina estable de PbSIn, la incorporación de  $In^{3+}$  ocupa más y más sitios de  $Pb^{2+}$  produce tensión cristalina (M. Zamora, 2013), (S. Rosas, 2013).



**Figura 4. Tamaño de grano medio (GS) vs  $V_{[In^{3+}]}$  para muestras PbSO-PbSIn correspondientes al plano cristalino (200).**



#### 4. Conclusiones

Cinco películas delgadas de PbS impurificadas con diferentes concentraciones de iones  $\text{In}^{3+}$  son preparadas mediante BQ. Los Patrones de XRD muestran picos localizados en las posiciones angulares:  $2\theta = 26.00^\circ, 30.07^\circ, 43.10^\circ, 51.00^\circ, 53.48^\circ$ , identificada la fase cubica (ZB). La orientación preferencial observada en el plano cristalino (111) producida por la impurificación sistemática. Se observa que la impurificación favorece el crecimiento de nanocristales con TG en el intervalo de  $\sim 25\text{-}14$  nm y una mejora en la calidad cristalinidad. En resumen, encontramos un proceso eficiente para introducir iones  $\text{In}^{3+}$  en la red cristalina de PbS, prácticamente, sin daño significativo a la misma. La impurificación sistemática también modifica la morfología superficial y el TG.

#### Referencias

**S. Bushan**, M. Mukhenjee, P. Bose, (2002), Electro-optical studies in chemically deposited La/Nd doped (Cd-Pb)S films J. Mater. Sci.,**13**:581-584.

**Rakesh K. Joshi**, (2006), pH and temperature dependence of particle size in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Fe}_x$  nanoparticles films, Solid State Com. 139: 201-204.

**M. Kamruzzaman**, R. Dutta, J. Podder, (2012), Synthesis Characterization of the As deposited  $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$  Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique, Semiconductors,**7**:957-961.

**O. PortilloMoreno**, L. A. Chaltel Lima, M. Chávez Portillo, S. Rosas Castilla, M. Zamora Tototzintle, G. Abarca Ávila, R. Gutiérrez Pérez, (2012), Properties of  $\text{PbS:Ni}^{2+}$  Nanocrystals in Thin Films by Chemical bath Deposition, ISRN Nanotechnology, ID 546027,

**R. PalominoMerino**, O. Portillo Moreno, L. A. Chaltel Lima, R. Gutierrez Perez, M. De Icaza Herrera, V. M. Castaño, (2013), Chemical Deposition of  $\text{PbS:Hg}^{2+}$  Nanocrystalline Thin Films, J. of Nanomaterials, ID 507647.

**O. PortilloMoreno**, H. Lima Lima, V. Ramírez Falcón, J. Martínez Juárez, G. Juárez. Díaz, R. Lozada Morales, R. Rebollo Plata, R. Palomino Merino, A. B. Soto Guzmán, O. Zelaya Ángel, (2006), Growth of  $\text{CdS:Cu}$  Nanocrystals by Chemical Synthesis J. Electrochem. Soc., **153**: 926-930.

**S. Seghaier, et al** (2006), Materials Chemistry and Physics (2006), Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition, **97**:71-80.

**M. ChavezPortillo**, J. Martinez Juarez, G. Abarca Avila, M. Zamora Tototzintle, M. Martinez barragan, J. R. Cerna, M. Lazcano Hernandez, S. Rosas Castilla, B. Crespo Sanchez, A. C. Palacios Celeste, O. Portillo Moreno, (2011), J. of Mat. Sci. and Engin., **A 2** (5): 410-422.

**H. LimaLima**, C. Aguilar Galicia, A. Camacho Yañez, M. Hernandez



Hernandez, S. Zamora Zamora, K. Barrios Hernandez, L. A. Chaltel Lima, R. Lozada Morales, O. Zelaya Angel, O. Portillo Moreno, (2013), Ni influence, on growth of chemically deposited PbS films, Revista Naturaleza y Tecnologia 1: 4-11.

**O. Zelaya Angel**, S. A. Tomas, P. Rodriguez, J. G. Mendoza Alvarez, R. Lozada Morales, O. Portillo Moreno, J. Gonzalez Hernandez. (2012), J. Mater Sci., **47**: 479.

**T. Ungar**, (2001), Dislocations densities, Arrangements and characters from X-ray diffractions experiments, Mater. Sci. and Engin. **309-310**:14-22.

**M. Zamora Tototzintle**, S. Rosas Castilla, R. Melendrez Luevano, K. Barrios Hernandez, J. Guzman Sotarriba, A. Camacho Yañez, R. B. Lopez Flores, L. Chaltel Lima, O. Portillo Moreno, (2013), PbS:Hg<sup>2+</sup> Nanostructures by Chemical Bath, J. of Mat. Sci and Engin., **A 3**(6): 407-414.

**S. Rosas Castilla**, M. Zamora Tototzintle, R. B. Lopez Flores, L. Chaltel Lima, O. Portillo Moreno, (2013), PbS Nanostructures Thin Films by in situ PbS;Ni and PbS:Cd-Doping, Journal of J. of Mat. Sci. and Engin., **A3** (5): 305-314.