



Películas nanocrystalinas de PbS impurificadas con Co^{2+} mediante la técnica por Baño Químico

^aM. Chávez Portillo, H. Lima Lima, M. Lazcano Hernández, M. Zamora Tototzintle, O. Portillo-Moreno*

a. CIDS-ICUAP. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. P.O. Box 1067, Puebla, Pue., 72001 México.

b. Laboratorio de Ciencias de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. P.O. Box 1067, Puebla, Pué., 72001 México.

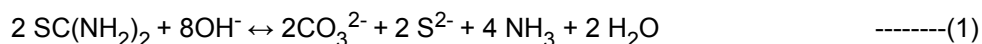
1. INTRODUCCIÓN

Actualmente se investiga modificar las propiedades óptico - estructurales de diversos semiconductores mediante la impurificación con metales de transición, tierras raras y moléculas orgánicas [1, 2, 3]. En esta forma es posible controlar parámetros como las dimensiones de los cristales. Esta línea de investigación ha incrementado su interés en la disminución del tamaño del cristal asociado con el corrimiento del ancho de banda prohibida (Eg) a mayor energía; este efecto se denomina confinamiento cuántico. Los semiconductores denominados nanomateriales presentan tal propiedad y estos pertenecen a nuevas generaciones de materiales avanzados, debido a sus propiedades para su aplicación en la nanotecnología [4, 5]. Las películas crecidas por combinaciones químicas de los elementos de los grupos IV-VI de la tabla periódica, son impurificadas sistemáticamente. Se han reportado diferentes técnicas de depósito para la preparación de películas de estos materiales [5, 6] y se ha encontrado que estos presentan efectos inusuales porque proporcionan niveles atómicos y hoyos en la red cristalina del semiconductor anfitrión, disponibles para la captura de electrones. Este trabajo, tiene como objetivo impurificar sistemáticamente PbS utilizando la técnica de Depósito por Baño Químico (BQ), con una solución que contiene iones impurificantes Co^{2+} y comparar las propiedades estructurales y ópticas de las películas sin impurificar y con impurificante para investigar la disminución gradual del tamaño de grano (TG).

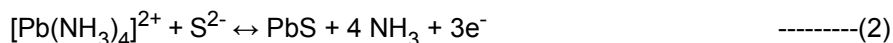
2. TEORÍA

Algunas de las reacciones químicas para la obtención de películas PbS sin impurificar e impurificado con iones Co^{2+} , mediante la técnica BQ, son mostradas a continuación.

La hidrólisis de la tiourea genera los siguientes iones en medio alcalino [1, 7]

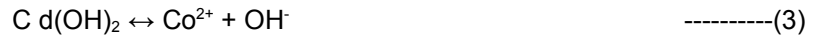


El ion complejo de coordinación $[\text{Pb}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, se genera indirectamente con la adición de NH_4NO_3 a la mezcla de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y KOH ; posteriormente este ion complejo libera los iones Pb^{2+} que se combina lentamente con los iones S^{2-} en medio alcalino con $\text{pH} = 11.0$ de acuerdo a:

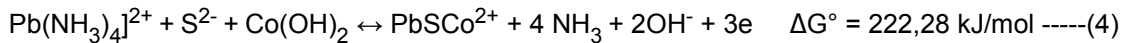




La solución impurificante la cual libera los iones Co^{2+} se adiciona sistemáticamente



La reacción general para la obtención de la película PbS impurificada con iones Co^{2+} es:



El proceso debe ser lento sobre la superficie del sustrato, esto es posible por la hidrólisis de la tiourea [8]. De acuerdo a los resultados del cambio de energía libre de Gibbs, correspondiente a la ecuación (4), el ion Co^{2+} probablemente se incorpora en el volumen del PbS como impurificante en las condiciones de trabajo y no forma algún compuesto diferente al PbS.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Las películas policristalinas de PbS son crecidas mediante la técnica BQ sobre sustratos de vidrio. Previamente al depósito los sustratos son tratados químicamente [1, 2, 3]. Las soluciones utilizadas: $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2$ (0,01 M), KOH (0,1 M), NH_4NO_3 (1,2 M), $\text{SC(NH}_2)_2$ (0,1 M), se preparan con agua desionizada y se mezclan en este orden. Se introduce el sustrato en la mezcla y se eleva la temperatura hasta $40 \pm 2^\circ\text{C}$ manteniéndola durante 0,5 h. Finalmente es agregado el impurificante a una concentración de 0,125 M. Las películas se impurifican con cuatro niveles de impurificante: 10, 15, 20, 30 ml, respectivamente. Las películas se etiquetan de la siguiente manera: PbS0 para la muestra sin impurificar y PbSCo10, ..., PbSCo30, para las impurificadas. Las muestras PbS0 son similares a un espejo y las impurificadas, muestran cambio en color. Los espectros de IR-Vis (figura 1) son registrados utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer.

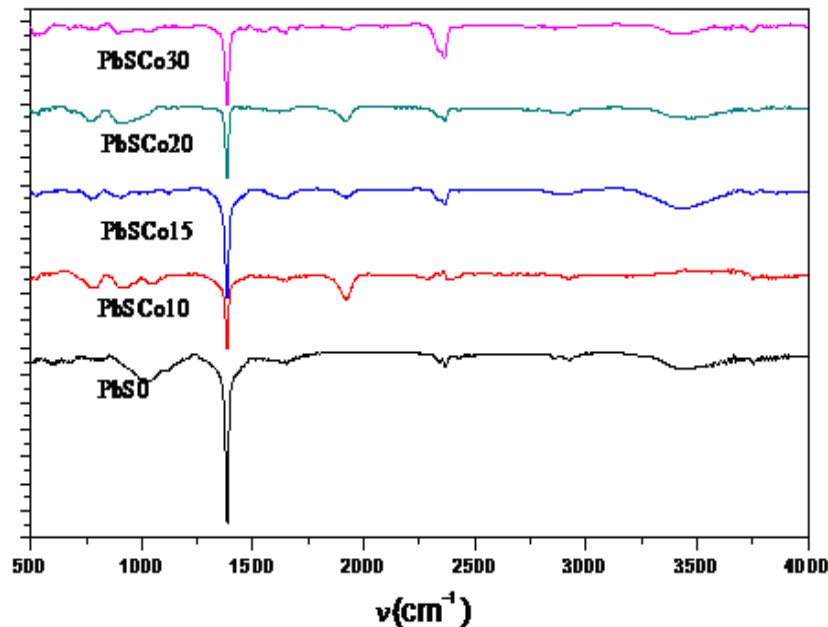


Figura 1. Espectros de IR-Vis de las películas PbS0 y PbSCo.



En estos espectros se aprecia una banda de absorción ancha en $\sim 3304\text{ cm}^{-1}$, que se puede atribuir al estiramiento del grupo funcional -OH y a regiones defectuosas así como a moléculas de agua adsorbidas en la superficie de las películas. Las características espectrales de estas películas son similares entre si, excepto en la intensidad de la banda aguda de absorción localizada en $\sim 1448\text{ cm}^{-1}$, asignada al modo de vibración del ion CO_3^{2-} [9]. La fuerte absorción centrada en $\sim 1448\text{ cm}^{-1}$ se asocia a vibraciones de estiramiento asimétrico y una banda de absorción fuerte en las películas PbSCo_{10} , PbSCo_{15} y PbSCo_{20} localizada en $\sim 1552\text{ cm}^{-1}$ asignada a las vibraciones de flexión fuera de plano del ion CO_3^{2-} . Los señales en ~ 1455 , 1586 y 1415 cm^{-1} se pueden atribuir a las bandas características de los grupos carboxilo de etilo ($>\text{COO-}$), correspondiente al modo de vibración -CH_2 asimétrico y simétrico, así como modos de estiramiento de grupos funcionales $>\text{CO}$ y $>\text{COO}$ respectivamente [10]. El enlace Pb-S es principalmente unión electrovalente; por lo tanto, el espectro IR-vis del PbS no muestra bandas fuertes asociados con Pb-S estiramiento y vibración de flexión. En nuestra opinión, cuando se añade el $\text{V}[\text{Co}^{2+}]$, en el PbS se generan cristales impurificados y las interacciones se reducen para formar nanopartículas [10]. Una comparación de estos espectros muestra claramente que muchos grupos carboxilo permanecen en la superficie de nanocristales incluso después del lavado excesivo.

La investigación de la estructura cristalina se realizó por difracción de rayos-X (DRX) con un espectrómetro Bruker D8 Discover Difractometer, utilizando la línea de Cu K_α (figura 2). En los Difractogramas de las películas $\text{PbS}_0\text{-PbSCo}$ se observan picos en las posiciones angulares: $2\theta = 26,00^\circ$, $30,07^\circ$, $43,10^\circ$, $51,00^\circ$, $53,48^\circ$ que corresponden a la fase cristalina blenda de zinc (ZB). Los picos en las películas PbSCo , son de baja intensidad comparados con las películas PbS_0 e indican que las películas son nanocristalinas.

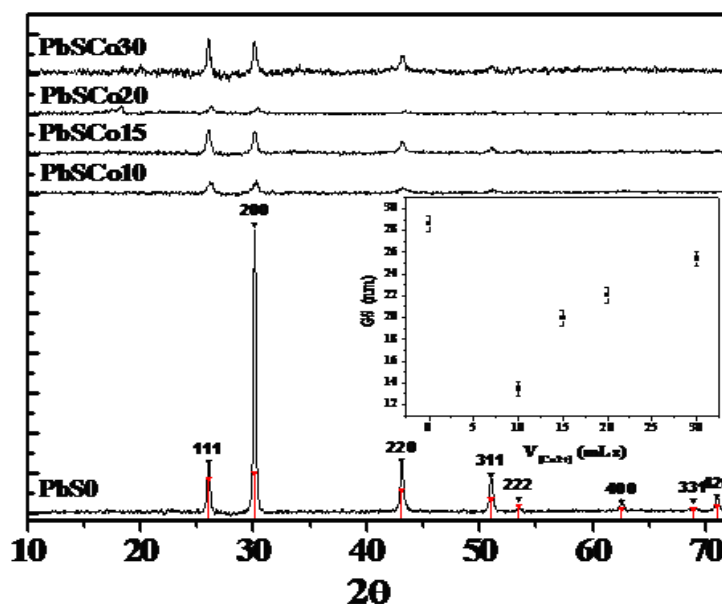
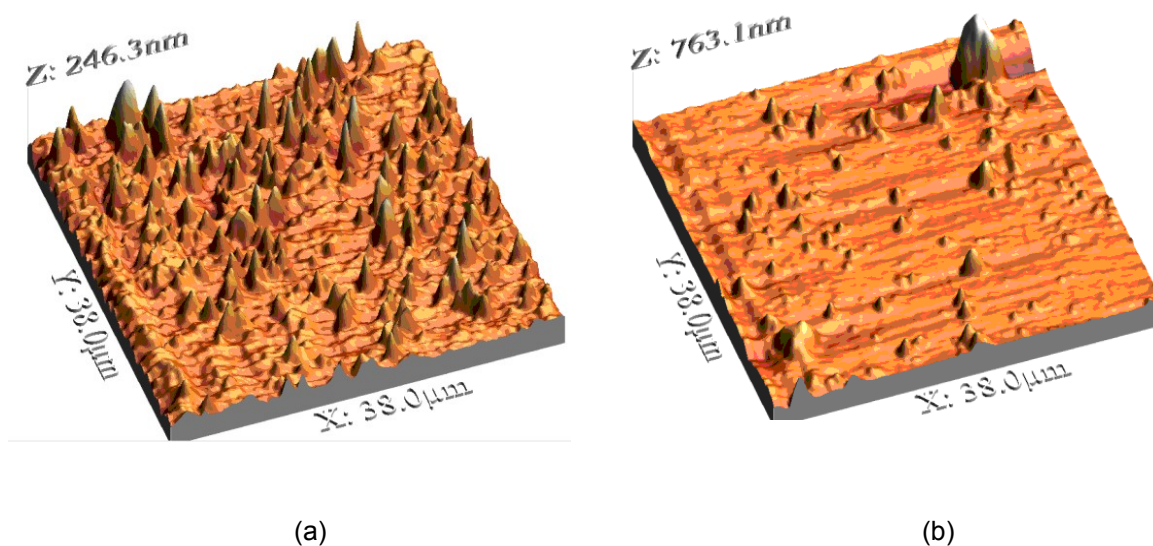


Figura 2. Difractogramas de Rayos-X de las películas $\text{PbS}_0\text{-PbSCo}$



A medida que aumenta la concentración de Co^{2+} , los picos de difracción se ensanchan debido a la reducción en el TG. El TG es cuantificado utilizando la fórmula de Scherer's y considerando ancho medio del pico correspondiente al plano cristalino (111). En el recuadro de la figura 1 se muestra la dependencia del TG vs. $V[\text{Co}^{2+}]$ para las películas $\text{PbS}_0\text{-PbSCo}$. Se observa TG de ~ 28 nm para el PbS_0 y para las películas PbSCo disminuye gradualmente a ~ 13 nm.

La morfología superficial se investigó utilizando Microscopia de Fuerza Atómica (figuras 3), en estas imágenes se observa disminución del tamaño de grano en las películas impurificadas, corroborando lo observado por difracción de rayos-X.



Figuras 3. Imágenes de Microscopia de Fuerza Atómica de las películas (a) PbS_0 , (b) PbSCo obtenidas mediante la técnica BQ.

4. CONCLUSIONES

El método de depósito utilizado fue eficiente para introducir gradualmente iones Co^{2+} en la red cristalina del PbS , prácticamente sin producir daño significativo en la red cristalina y se logra la reducción gradual del TG con el $V_{[\text{Co}^{2+}]}$. En los espectros IR-vis son identificadas bandas características de los iones OH^- y CO_3^{2-} generados por la descomposición de la Tiourea y del $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, que permanecen como contaminantes o subproductos en la red cristalina de las películas. De los difractogramas de rayos-X, se identifican picos en las posiciones correspondientes a la fase cúbica tipo sal de roca del NaCl . El TG se calcula con la fórmula de Scherer's, y se encuentra que disminuye gradualmente con el $V_{[\text{Co}^{2+}]}$ en el intervalo $\sim 28\text{-}13$ nm. Esto último mse corrobora con resultados de microscopía de fuerza atómica.



BIBLIOGRAFÍA

1. M. Chávez Portillo, J. Martínez Juárez, G. Abarca Ávila, M. Zamora Tototzintle, M. Martínez Barragán, J. R. Cerna, M. Lazcano Hernández, S. Rosas Castilla, B. Crespo Sanchez, A. C. Palacios Celeste, O. Portillo Moreno, Growth of PbS:Ni²⁺ Nanocrystals Thin Films by Chemical Bath, *J. of Mat. Sci. and Engin. A* 2 (5) (2011) 410.
2. R. Lozada Morales, O. Portillo Moreno, S. A. Tomas, O. Zelaya Angel, Influence of internal stress on optical properties of CdS:Cu nanaoparticles, *Optical Materials*, **35** (2013) 1023-1028, <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2012.12.12.016>.
3. S. A. Tomas, S. Stolik, V. Altuzar, O. Zelaya Angel, R. Lozada, J. J. Carmona, O. Portillo Moreno, and J. A. Dávila Pintle, Characterization of chemical-bath-deposited CdS thin films with methylene blue, *Review of Scientific Instruments* 74 (2003) 569. doi:10.1103/PhysRevLett.112.225001.
4. K. C. Preetha, T. L. Remadevi, Effect of Al incorporation on the structural, morphological, optoelectronic and transport properties of PbS thin films, *Physica B* 407 (2012) 4173.
5. Yu Zhao, Xue-Hong Liao, Jian-Min Hong, Jun-Jie Zhu, Synthesis of lead sulfide nanocrystals via microwave and sonochemical method, *Mat. Chem. and Phys.* 87(2004) 149.
6. S. B. Pawar, J. S. Shaikh, R. S. Devan, Y. R. Ma, P. N. Bhosale, P. S. Patil, Facile and low cost chemosynthesis of nanostructured PbS with tunable optical properties, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1869.
7. G. Hernández Téllez, K. Baxin Sanchez, S. Cruz Cruz, U. Peña, R. Gutierrez Pérez, R. Palomino Merino, J. I. Contreras Rascon, and O. Portillo Moreno, Studies of PbS:Bi³⁺ nanocystals synthetized by chemical bath, *Scholar Research*, **5** (2013) 134.
8. R. Palomino Merino, O. Portillo Moreno, L. A. Chaltel Lima, R. Gutierrez Pérez, M. De Icaza Herrera, V. Castaño, Chemical Deposition of PbS:Hg²⁺ Nanocrystalline Thin Films, *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2013, article ID 5076,6 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/507647>. ISSN: 1687-4110 (Print). DOI: 10.1155/9182.
9. Chungunguan Li, Ying Zaho, Feifei Li, Zhan Shi, Shouhua Feng, Near-Infrared Absorption of Monodisperse Water-Soluble PbS Colloidal Nanocrystals Clusters, *Chem. Mat.* 22(2010) 1901.
10. R. Gutiérrez Pérez, G. Hernández Téllez, U. Peña Rosas, J. Hernández Tecorralco, L Chaltel Lima, O. Portillo Moreno, Growth of PbS Nanocrystals Thin Films by Chemical Bath, *J. Mat. Sci. Engin. A* 1(2013)692.