



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

M. Hernández Hernández, M. Lazcano Hernández, K. Barrios Hernández, M. Zamora Tototzintle, H. Lima Lima, L. A. Chaltel Lima, O. Portillo-Moreno*

Laboratorio de Ciencias de Materiales de la Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. P.O. Box 1067, C.P. 72001, Puebla, Pue., México.

Resumen:

Películas nanocristalinas de PbS impurificadas sistemáticamente con iones Co^{2+} , son crecidas utilizando la técnica de Deposito por Baño Químico. Las propiedades ópticas y estructurales de las nano-estructuras son reportadas en este trabajo. En los espectros de IR-vis se aprecian un modos intensos de vibraciones localizados en $\sim 1384 \text{ cm}^{-1}$, asociados con el ion CO_2^{2-} . En los difractogramas de rayos-X, es identificados en todas las películas la fase cubica. Con los difractogramas de Rayos-X es cuantificado el tamaño de grano. Para la muestra sin impurificante es $\sim 28 \text{ nm}$, mientras que para las impurificadas con iones Co^{2+} muestran disminución gradual en el intervalo de $\sim 26\text{-}13 \text{ nm}$. La morfología superficial es investigada utilizando Microscopia de Fuerza Atómica, en estas imágenes se observa disminución del tamaño de grano, confirmando lo observado por difracción de rayos-X.

Palabras clave: Películas delgadas, películas nanocristalinas, potencial de celda, efecto de confinamiento cuántico, complejo de coordinación.

*Correspondiente al autor. osporti@yahoo.com.mx

1. Introducción

Actualmente se ha investigado la posibilidad de modificar las propiedades ópticas y estructurales en los semiconductores. Esto se consigue mediante la impurificación sistemática con metales de transición, tierras raras y moléculas orgánicas (M. Chavez, 2011 R. Lozada Morales 2013, S. A. Tomas, 2003). Por lo tanto; es posible controlar entre otras propiedades las dimensiones del tamaño de grano en intervalos de 30 nm a 15 nm mediante la mencionada impurificación. En esta línea de investigación se ha investigado y reportado la disminución del tamaño de grano del cristal, asociado con el corrimiento a mayor energía del ancho de banda de energía prohibida (E_g), el

efecto es denominado confinamiento cuántico. Los semiconductores que presentan tal efecto, pertenecen a una nueva generación de materiales debido a sus propiedades estructurales, morfológicas y ópticas para su aplicación en la nanotecnología (K. C. Preetha, 2012, R. Yu Zhao, 2004). Las películas crecidas por combinaciones químicas y físicas con los correspondientes grupos IV-VI de la tabla periódica de los elementos son impurificadas sistemáticamente utilizando diferentes técnicas de depósito. Se ha reportado que estos materiales presentan efectos inusuales porque poseen niveles atómicos disponibles para la captura de electrones y hoyos en la red



cristalina del semiconductor anfotérico. Se ha reportado diversos métodos para la preparación de estos materiales (Yu Zhao, 2004, S. B. Pawar, 2012), sin embargo, la mayoría de estos se han dirigido en la obtención de ternarios de composición: $Pb_{1-x}Co_xS$ (Nidhi Mathur, 2004), $Pb_{1-x}Bi_xS$ (G. Hernandez, 2013), $Pb_{1-x}Cd_xS$ (H. M. Upadhyaya, 1994), donde x es la fracción molar ($0 \leq x \leq 1$). En estos materiales la importancia radica esencialmente en el control del tamaño de cristal en el intervalo de 5-30 nm para su aplicación en optoelectrónica avanzada, originado por efecto de confinamiento cuántico y se explica por el tamaño del cristal menor o que coincide con el del radio del exciton de Bohr (J. B. Biswal, 2010). Este trabajo, tiene como objetivo impurificar sistemáticamente el PbS utilizando la técnica de Depósito por Baño Químico (BQ), con la solución que contiene el ion impurificante Co^{2+} , y comparar

las propiedades estructurales y ópticas de estas películas sin impurificante y con impurificante para investigar la disminución gradual del tamaño de grano (TG).

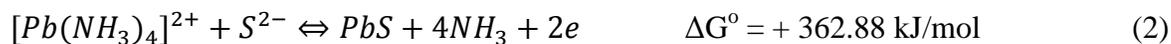
2. Reacciones químicas y procedimiento experimental

Las reacciones químicas para la obtención sistemática de películas PbS mediante la técnica BQ, sin impurificar e impurificado con la solución que contiene el ion Co^{2+} , son mostradas a continuación. El cambio de la energía libre de Gibbs es cuantificada mediante el uso del correspondiente potencial estándar de celda reportado (A. J. Bethune, 1999, R. Gutiérrez, 2013). A continuación se describen etapas generales de las reacciones: La hidrólisis de la Tiourea genera los siguientes iones en medio alcalino (M. Chavez, 2011, O. Portillo, 2012)



El ion complejo de coordinación $[Pb(NH_3)_4]^{2+}$, se genera indirectamente en nuestras condiciones de trabajo, con la adición de NH_4NO_3 a la mezcla de $Pb(CH_3COO)_2$ y KOH, el ion complejo de

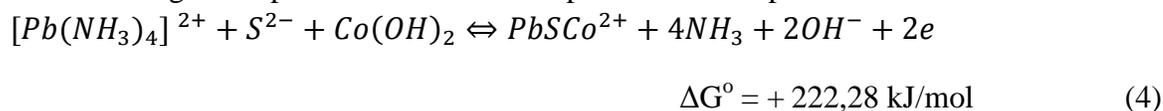
coordinación libera los iones Pb^{2+} y se combina lentamente con los iones S^{2-} en medio alcalino con pH = 11.0 de acuerdo a



El impurificante se adiciona sistemáticamente, liberando los iones Co^{2+}



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



En las reacciones mencionadas, el proceso es lento y se realiza en la superficie del sustrato, esto es posible predominantemente por la hidrólisis de la tiourea (M. Chavez, 2011, O. Portillo, 2012). 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 nuestras condiciones de trabajo y no se genera algún compuesto diferente al PbS. La preparación de las películas policristalinas de



PbS son crecidas mediante la técnica BQ sobre sustratos de vidrio, sin impurificar e impurificadas con el correspondiente volumen de solución que contiene el ion Co^{2+} y etiquetado en este trabajo de la siguiente manera: $V_{[\text{Co}^{2+}]}$. Las películas PbS son impurificadas sistemáticamente con cuatro diferentes niveles de impurificante, adicionado en la mezcla utilizado para depositar la película PbS con el volumen de: 10, 15, 20, 30 mLs, respectivamente. Los sustratos son tratados químicamente, previos al depósito y sumergidos durante 24 h en solución preparada previamente de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ disuelto en HCl concentrado y diluido con agua desionizada, luego lavados y enjuagados, finalmente secados con flujo de aire caliente (M. Chavez, 2011, O. Portillo, 2012). Las soluciones son preparadas con las respectivas concentraciones de los reactivos precursores: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,01 M), KOH (0,1 M), NH_4NO_3 (1,2 M), $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (0,1 M). Las soluciones se mezclan en este orden y la solución final se mantiene constante a temperatura de $40 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 0,5 h, con el sustrato dentro de la mezcla. Finalmente es agregado el correspondiente volumen de impurificante. La solución del volumen de impurificante se añade sistemáticamente a la mezcla total de reacción del

3. Resultados y discusión

Los espectros IR-vis de las películas PbS0-PbSCo se muestran en la Fig. 1. En estos espectros se aprecia una banda de absorción ancha en la región localizada en $\sim 3304 \text{ cm}^{-1}$, esta banda se puede atribuir al estiramiento del grupo funcional $-\text{OH}$ y a regiones defectuosas así como a moléculas de agua adsorbidas físicamente 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-} (Chungunguan Li, 2010). La fuerte absorción centrada

depósito para el crecimiento de la película PbS. La concentración óptima de $V_{[\text{Co}^{2+}]}$ es preparada a la concentración 0,125 M, determinada después de varios ensayos. La concentración óptima se establece al obtener películas con buena adherencia al sustrato y homogeneidad superficial. Las muestras sin impurificante son similares a un espejo y las impurificadas, muestran cambio en color con el impurificante. Las películas son etiquetadas de la siguiente manera: PbS0 para la muestra sin impurificar y PbSCo10,...,PbSCo30, para las impurificadas. Los espectros de IR-Vis son registrados utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer en el intervalo de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. La investigación de la estructura cristalina, se realiza por difracción de rayos-X (DRX) registrados con un espectrómetro Bruker D8 Discover Diffractometer, utilizando la línea de $\text{Cu K}\alpha$. El Tamaño de grano (TG) es cuantificado con la fórmula de Scherer's mediante el ancho medio del pico más intenso correspondiente al plano cristalino (111) obtenido por DRX. Las imágenes de Microscopia de Fuerza Atómica son obtenidas utilizando un equipo JPK Nanowizard II AFM, JPK Instruments, Berlin Germany con un contacto de 0.8 Hz.

en $\sim 1448 \text{ cm}^{-1}$ se asocia a vibraciones de estiramiento asimétrico y una banda de absorción fuerte en las películas PbSCo10, PbSCo15 y PbSCo20 localizadas en $\sim 1552 \text{ cm}^{-1}$ asignada a las vibraciones de flexión fuera de plano del ion CO_3^{2-} . Los picos localizados en $\sim 1455, 1586$ y 1415 cm^{-1} se pueden atribuir a las bandas características de los grupos carboxilo de etilo ($>\text{COO}-$), correspondiente al modo de vibración $-\text{CH}_2$ asimétrico y simétrico, así como modos de estiramiento de grupos funcionales $>\text{CO}$ y $>\text{COO}$ respectivamente [12] (véanse las ecuaciones (1) y (2) en los procesos de las reacciones implicadas con el



ion CO_3^{2-}). Por otro lado, 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 $V_{[Co^{2+}]}$, en el PbS se generan cristales impurificados

en que las interacciones se reducen para formar nanopartículas (M. Chavez, 2013). Una comparación de estos espectros muestra claramente que muchos grupos carboxilo permanecen en la superficie de nanocristales incluso después del lavado excesivo.

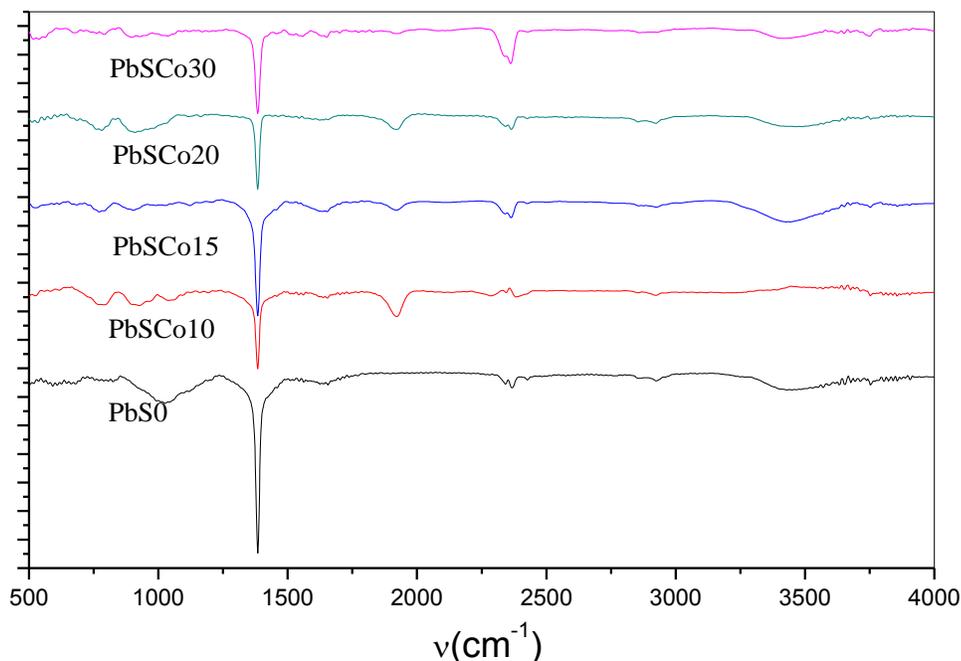


Figura 1. Espectros de IR-Vis de las películas PbS0 y PbSCo.

La Fig. 2 muestra los Difractogramas de Rayos-X de películas PbS0-PbSCo. Los espectros muestran picos de difracción localizados en las posiciones angulares: $2\theta = 26,00^\circ, 30,07^\circ, 43,10^\circ, 51,00^\circ, 53,48^\circ$. Estos picos corresponden a la fase de cristalina blenda de zinc (ZB), de acuerdo con los estándares de referencia (JCPDS 05-0592). Los picos en las películas impurificadas PbSCo, presentan menor intensidad comparados entre si e indican que las películas son nanocristalinas (o cristales finos de dimensiones nanométricas). Este fenómeno puede atribuirse al efecto del impurificante. El ensanchamiento de los planos cristalinos se explica por

la existencia de cristales con TG de dimensiones nanométricas. Hay dos razones posibles del ensanchamiento de los picos en los planos cristalinos: (i) el incremento de la no heterogeneidad de las películas, debido a la ocupación caótica de los iones Co^{2+} en las vacancias de la red huésped y (ii) la disminución del tamaño de los cristales. Estos efectos están asociados con la impurificación de las películas PbSCo con el correspondiente $V_{[Co^{2+}]}$ en el régimen en el que el mecanismo de crecimiento es explicado con el modelo de clúster, contrariamente a películas crecidas aplicando el modelo a través de mecanismo ion-ion, donde el tamaño de cristal es más grande,



constituido por nanocristales de PbSCo incorporados en una aparente matriz de PbS.

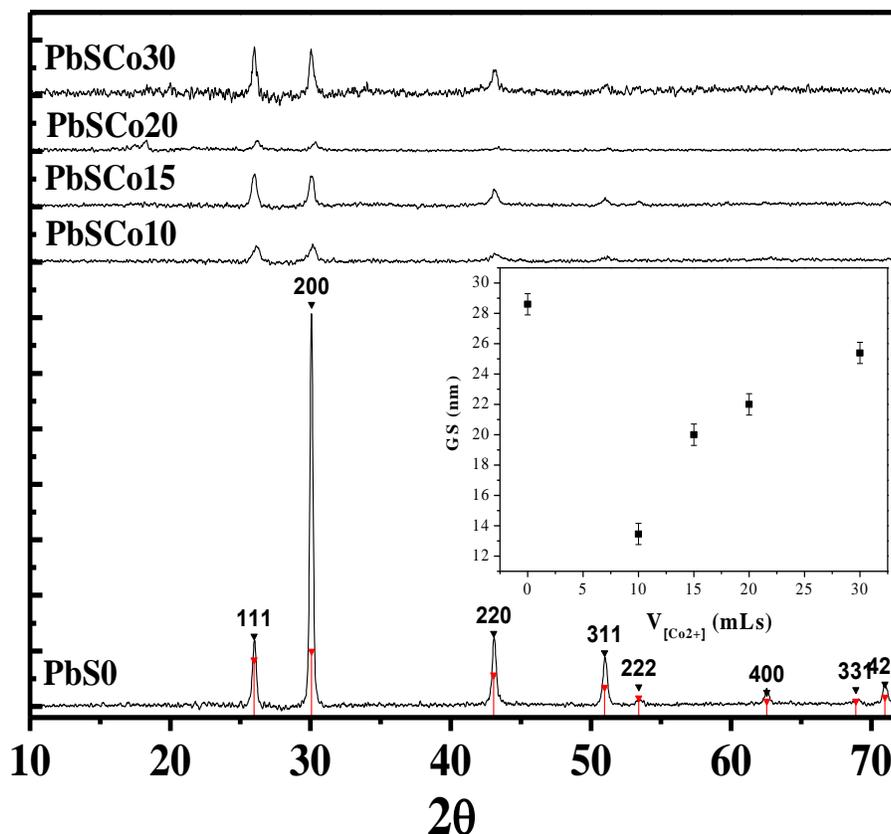


Figura 2. Difractogramas de Rayos-X de las películas PbS0-PbSCo obtenidas mediante la técnica BQ.

La incorporación gradual del ion Co^{2+} en la red cristalina del PbS, tiene una posible explicación: considerando los valores reportados de radios iónicos para: $\text{Pb}^{+2} = 1,20 \text{ \AA}$, $\text{S}^{2-} = 1,84 \text{ \AA}$ y $\text{Co}^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$, por lo tanto, para una baja concentración relativa de iones Co^{2+} una mayoría de iones Co^{2+} son incorporados en: (a) las vacancias del ion Pb^{2+} , que de otro modo se encontrarían vacías (b) en los intersticios de la red cristalina. Se puede mencionar que la estructura cristalina estable del PbS, cuando el ion Co^{2+} ocupa más y más sitios vacantes de Pb^{2+} en la red huésped, produce incremento de la tensión interna en la estructura cristalina de las películas PbSCo y como

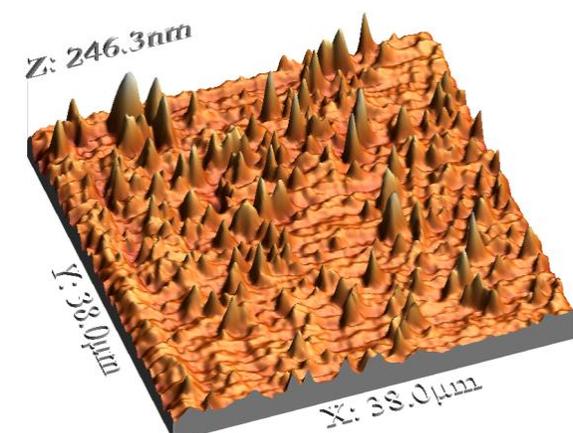
resultado se torna inestable. Con el fin de estabilizar la estructura cristalina, el (TG) se reduce para liberar la tensión iónica de la red cristalina. A medida que aumenta la concentración de Co^{2+} , los picos de difracción se ensanchan debido a la reducción en el TG. El TG es cuantificado utilizando la formula de Scherer's: $TG = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$, Donde k es una constante igual a 0.94, λ es la longitud de onda del haz de rayos-X, y β en ancho medio del pico correspondiente al plano cristalino (111). En el recuadro de la Fig. 2 se muestra la dependencia del TG vs. $V_{[\text{Co}^{2+}]}$ para las películas PbS0-PbSCo correspondiente al plano cristalino (111). En este grafico se observa TG de ~28



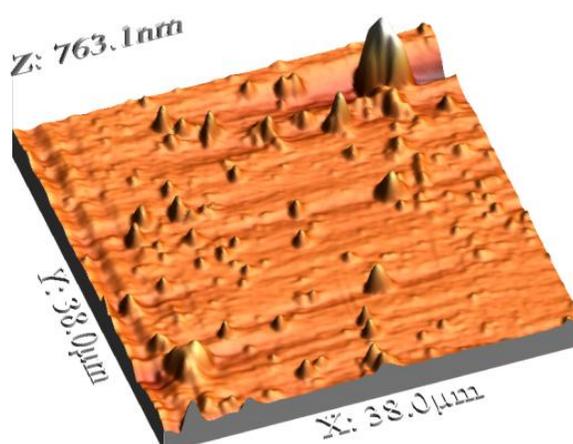
nm para el PbS0 y para las películas PbSCo disminuye gradualmente a ~13 nm. El efecto de la disminución del TG por efecto del impurificante se ha reportado en películas de PbS de impurificadas (R. Palomino, 2013, H. Lima, 2013).

La Fig. 3 muestra las imágenes obtenidas mediante Microscopia de Fuerza Atómica (MFA) en 3D de las películas: (a) PbS0, (b) PbSCo10. No se muestran las imágenes de las películas impurificadas con los volúmenes de: 10, 15 y 20 mLs por presentar

cambios poco significativos al compararlas con la película PbSCo30. En estas imágenes se confirma los resultados de la disminución del TG cuantificado mediante esta técnica, se encuentra en el intervalo ~30-18 nm, con el incremento de $V_{[Co2+]}$ confirmando con los observados mediante DRX. En las mencionadas imágenes se aprecia cambio significativo para la película PbS0 y para PbSCo30. Se aprecia claramente el cambio y disminución de la rugosidad por efecto del impurificante.



(a)



(b)

Figura 3. Imágenes de Microscopia de Fuerza Atómica de las películas (a) PbS0, (b) PbSCo obtenidas mediante la técnica BQ.



4. Conclusiones

En resumen, encontramos un método eficiente para introducir gradualmente iones Co^{2+} en la red cristalina del PbS, prácticamente sin producir daño significativo en la red cristalina y controlar la reducción gradual del TG con el $V_{[\text{Co}^{2+}]}$. Utilizando 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 localizados en las posiciones angulares: $2\theta = 26.00^\circ, 30.07^\circ, 43.10^\circ, 51.00^\circ, 53.48^\circ$, correspondientes a la fase cubica tipo sal de roca del NaCl. El TG se ha calculado con la formula de Scherer's, se encuentra que disminuye gradualmente con el $V_{[\text{Co}^{2+}]}$ en el intervalo $\sim 28\text{-}13$ nm. La morfología superficial observada mediante MFA y el TG observado mediante esta técnica es mayor que el calculada con el ancho medio utilizando los resultados de DRX.

Referencias

- M. Chavez Portillo**, 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), Growth of $\text{PbS}:\text{Ni}^{2+}$ Nanocrystals Thin Films by Chemical Bath, *J. of Mat. Sci. and Engin. A* **2** (5): 410-422.
- R. Lozada Morales**, O. Portillo Moreno, S. A. Tomas, O. Zelaya Angel (2013), Influence of internal stress on optical properties of $\text{CdS}:\text{Cu}$ nanoparticles, *Optical Materials*, **35**: 1023-1028.
- S. A. Tomas**, S. Stolik, V. Altuzar, O. Zelaya Angel, R. Lozada, J. J. Carmona, O. Portillo Moreno, and J. A. Dávila Pintle (2003), Characterization of chemical-bath-deposited CdS thin films with methylene blue, *Review of Scientific Instruments* **74**: 569-571.
- K. C. Preetha**, T. L. Remadevi (2012), Effect of Al incorporation on the structural, morphological, optoelectronic and transport properties of PbS thin films, *Physica B* **407**: 4173-4178.
- Yu Zhao**, Xue-Hong Liao, Jian-Min Hong, Jun-Jie Zhu (2004), Synthesis of lead sulfide nanocrystals via microwave and sonochemical method, *Mat. Chem. And Phys.* **87**:149-153.
- S. B. Pawar**, J. S. Shaikh, R. S. Devan, Y. R. Ma, P. N. Bhosale, P. S. Patil, (2011), Facile and low cost chemosynthesis of nanostructured PbS with tunable optical properties, *Appl. Surf. Sci.* **258**:1869-1874.
- Nidhi Mathur**, Rakesh K. Joshi, G. V. Subbaraju, H. K. Sehgal (2004), Solution growth $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ semiconductor nanoparticle films, *Physica E* **23**: 56-59.
- G. Hernandez Tellez**, K. Baxin Sanchez, S. Cruz Cruz, U. Peña, R. Gutierrez Pérez, R. Palomino Merino, J. I. Contreras Rascon, and O. Portillo Moreno (2013), Studies of $\text{PbS}:\text{Bi}^{3+}$ nanocrystals synthesized by chemical bath, *Scholars Research*, **5**: 138-144.
- H. M. Upadhyaya**, S. Chandra (1994), Chemical bath deposition of band-gap-tailored $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$, *J. Mater. Sci.*, **29**: 2734-2738.



J. B. Biswal, N. V. Sawant, S. S. Garje (2010), Deposition of rod-shaped antimony sulfide thin films from single source thiosemicarbazone precursors, *Thin Solid Films* **518**: 3164-3168.

A. J. Bethune, N.A.S Loud (1969). In *Standard Aqueous Potential and Temperature Coefficients at 25 °C*, C. C. Hampel, Skokie, IL.

R. Gutiérrez Pérez, G. Hernández Téllez, U. Peña Rosas, J. Hernández Tecorralco, L Chaltel Lima, O. Portillo Moreno(2013), Growth of PbS Nanocrystals Thin Films by Chemical Bath, *J. Mat. Sci. Engin. A* **1**: 1-13.

Chungunguan Li, Ying Zaho, Feifei Li, Zhan Shi, Shouhua Feng (2010), Near-Infrared Absorption of Monodisperse Water-Soluble PbS Colloidal Nanocrystals Clusters, *Chem. Mat.* **22**: 1901.

M. Chavez Portillo, R. Gutierrez perez, M. Araiza Garcia, M. Zamora tototzintle, A. Camacho Yañez, A. Moreno Rodriguez, G. Carmona Gutierrez, O. Portillo Moreno (2013) Structural and Electrical Characterization of PbS:Ni Nanocrystalline Synthesized by Chemical Bath Deposition, *Journal of J. of Mat. Sci. and Engin. A* **3 (2)**: 93-104.

R. Palomino Merino, O. Portillo Moreno, L. A. Chaltel Lima, R. Gutierrez Pérez, M. De Icaza Herrera, V. Castaño (2013), Chemical Deposition of PbS:Hg²⁺ Nanocrystalline Thin Films, *Journal of Nanomaterials*, **1**: 1-6.

H. Lima Lima, 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**: 40-48.