

## ESTUDIO DEL ANIÓN NO<sub>3</sub><sup>-</sup> EN LA FORMACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE PbS POR BAÑO QUÍMICO

E. LUNA HERNÁNDEZ, Y. PEÑA MÉNDEZ Y S. LUGO LOREDO

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Pedro de Alba S/N, Cd. Universitaria, C.P. 66451 San Nicolás de los Garza, N.L., México.

### Resumen

En el presente trabajo se obtuvieron películas delgadas de PbS sobre sustratos de vidrio por el método de depósito por baño químico, partiendo de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ó Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. Las películas obtenidas fueron tratadas térmicamente a 200 y 300 °C durante 1 h en N<sub>2</sub>. A través de difracción de rayos X se confirmó la formación del PbS (JCPDS 077-0244). La brecha de energía evaluada fue de 0.8 a 0.9 eV y su conductividad alrededor de 0.14 a 0.94 (Ω·cm)<sup>-1</sup>.

**Palabras clave:** Películas delgadas, PbS, depósito por baño químico

### 1. Introducción

El PbS es un material semiconductor con una brecha de energía entre 0.37-0.4 eV lo que hace que sea adecuado para su aplicación como detector de radiación infrarroja en forma de películas delgadas. Este compuesto también tiene otros usos entre los que destacan su empleo como fotorresistencia, diodo láser, sensor de humedad y temperatura, recubrimiento decorativo y de control solar, entre otros. Es por ello, el interés de algunos grupos de investigación en el desarrollo y estudio de este material [1]. Una de las técnicas más usadas para la obtención de estas películas involucra la deposición por precipitación química. Dicha técnica es ampliamente usada debido a la poca infraestructura utilizada en el proceso en el cual se involucra una fuente iones Pb<sup>2+</sup> y S<sup>2-</sup> en un medio básico además del uso del agente complejante. Una de las variantes que se ha hecho es el uso de superficies del sustrato modificadas orgánicamente [2]. Las condiciones de crecimiento de las películas son las que rigen las características finales de éstas [3].

En varias investigaciones acerca de la obtención películas de PbS se hace uso de los precursores Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> y SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> como fuentes del respectivo ión, un medio básico ajustado con NaOH y trietanolamina (TEA) como complejante. Hasta el momento no hay un estudio sobre el papel que ejerce el anión de la sal de plomo en la obtención de las películas en este sistema y su influencia sobre las características ópticas, eléctricas, morfológicas y de estructura. La presente investigación está relacionada con la influencia del uso de una sal de plomo distinta al sistema Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, NaOH y TEA sobre las propiedades ópticas, eléctricas, estructurales y morfológicas de películas delgadas de PbS.

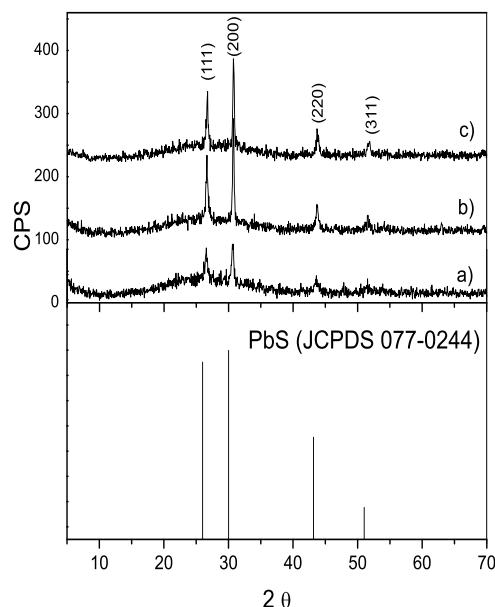
### 2. Experimental

La preparación de las películas delgadas de PbS, involucró una solución preparada con los precursores de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> para el primer baño químico. Para el segundo baño químico sólo se cambió la fuente de plomo, por Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> manteniendo las condiciones del primero.

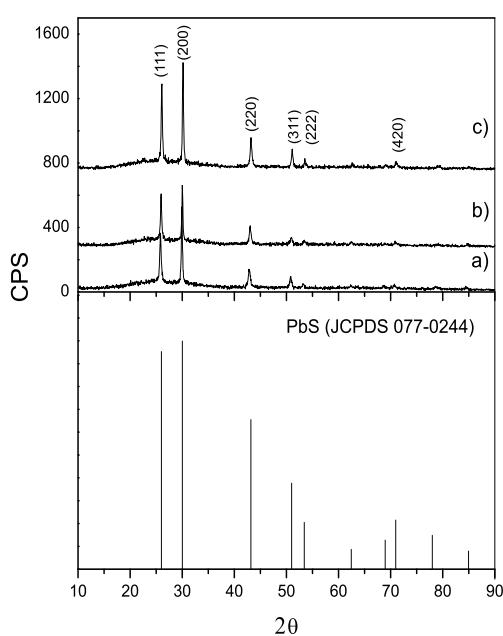
El depósito químico de PbS se llevó a cabo a 40 °C en un baño de recirculación en una estufa (VWR international, modelo 1324). Despues de 3 h las películas fueron retiradas del baño químico y se lavaron con agua destilada para quitar el exceso de precipitado. Despues se secaron y fue removido uno de los lados depositados de la película con HCl 1 M diluido, conservando el otro lado para llevar a cabo la caracterización de las películas. Posteriormente las películas fueron tratadas térmicamente a temperatura de 200 °C y 300 °C en nitrógeno durante 1 h. La caracterización estructural se realizó por medio del análisis de difracción de rayos-X de polvos en un difractómetro Rigaku D-Max 2000. La caracterización óptica fue evaluada en un espectrofotómetro UV-Vis Lambda marca Shimadzu 3100 y la morfología, así como su espesor fueron medidos mediante un microscopio Angstrom Advance modelo AA3000. Las propiedades eléctricas se determinaron pintando dos electrodos de plata de 0.5 cm x 0.5 cm sobre las películas. Se midió primero corriente (I) contra voltaje (V) en las películas en un picoamperímetro/Fuente de voltaje marca Keithley modelo 6487, aplicando un voltaje de 100 V.

### 3. Resultados y Discusión

El espesor de las películas de PbS fue aproximadamente de 220 nm. A través de difracción de rayos X se observaron picos de difracción que coinciden con el patrón de difracción de PbS (JCPDS 077-0244). Esto ocurrió tanto para las muestras sin tratamiento térmico como tratadas a 200 y 300 °C, incrementando al aumentar su temperatura. La figura 1 se observa el crecimiento en los picos de difracción de las muestras sin tratamiento térmico de películas de PbS obtenidas a partir de  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (Figura 1a), incrementando con el aumento de temperatura (Figura 1b y 1c), debido al incremento en el tamaño de cristal. Lo mismo ocurre en las películas preparadas a partir de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Figura 2). No obstante, se observa que la resolución de los picos son más definidos con éste último.

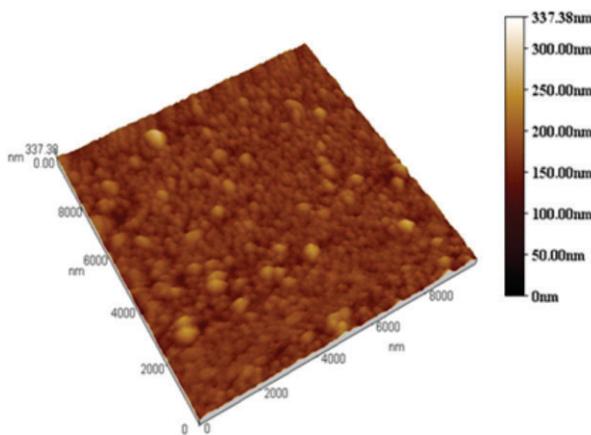


**Figura 1.** XRD para PbS a partir de  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , 3 h de depósito (220 nm), 40 °C a) sin tratamiento térmico, b) 200 °C, 1 h en  $\text{N}_2$  y c) 300°C, 1 h en  $\text{N}_2$ .

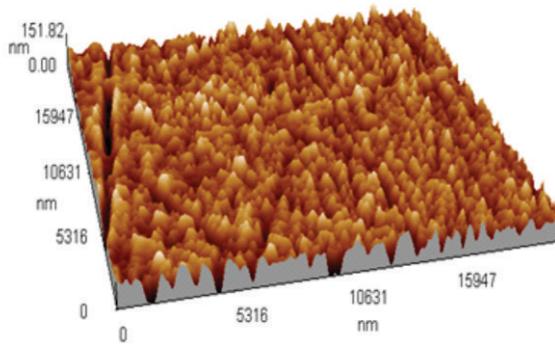


**Figura 2.** XRD para PbS a partir de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 3 h de depósito (220 nm), 40 °C a) sin tratamiento térmico, b) 200 °C, 1h en  $\text{N}_2$ , y c) 300°C, 1h en  $\text{N}_2$ .

El espesor de las películas obtenidas se realizó a través de microscopía de fuerza atómica. En la figura 3 se muestra la micrografía correspondiente a una película de PbS obtenida a partir de  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  donde se aprecia un crecimiento homogéneo con un espesor de alrededor de 220 nm. En la figura 4 se aprecia la topología de una película de PbS a partir de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  que no fue tratada térmicamente, sin embargo, resultó ser muy semejante en homogeneidad que la película tratada térmicamente. Al someter la película a un incremento de temperatura se perdió espesor debido a la sublimación del material (130 nm).



**Figura 3.** AFM de PbS a partir de  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , 3 h, 40 °C, tratada a 300 °C.



**Figura 4.** AFM de PbS a partir de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 3 h, 40 °C sin tratamiento térmico.

En la tabla 1 se muestran los valores de conductividad evaluados para las muestras de PbS obtenidas mediante acetato y nitrato de plomo. Se les dio tratamiento térmico a 200 y 300 °C durante 1 h en atmósfera de nitrógeno. Las muestras de PbS obtenidas con nitrato son más conductivas que con acetato, aunque son útiles los dos tipos de muestras.

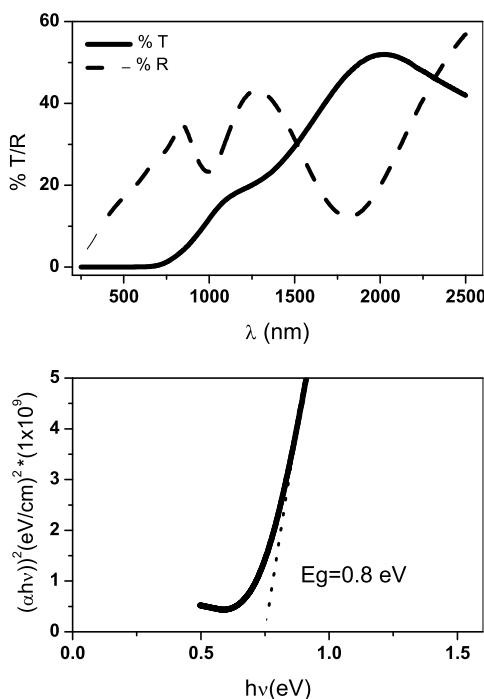
**Tabla 1.** Conductividades de las películas obtenidas de PbS con y sin tratamiento térmico.

T (°C)	PbS ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) $\sigma (\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	PbS ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) $\sigma (\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
S/T	0.94	0.14
200°C	0.58	0.16
300°C	0.41	0.23

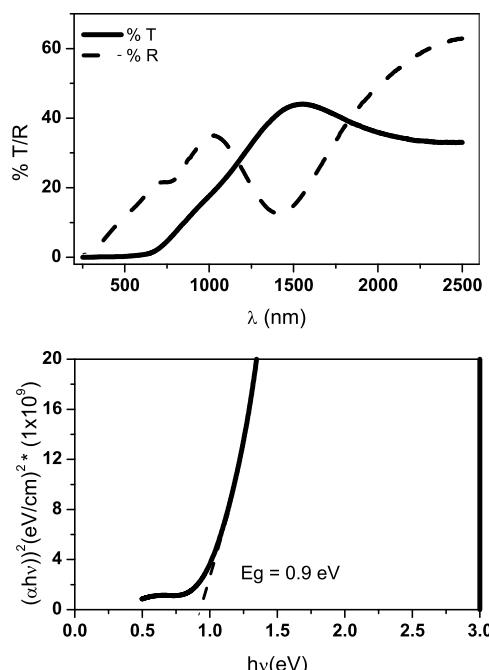


Las conductividades son mayores para las películas que fueron obtenidas a partir de acetato de plomo y disminuye conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico. Este comportamiento puede deberse a la sublimación de la película.

En la Figura 5 y 6 se presentan los espectros de transmitancia y reflectancia de las muestras de PbS a partir de acetato y nitrato de plomo. En el primer caso, se observa que se transmite aproximadamente el 60% de la luz y en ambos caso existe una alta reflexión. Los datos obtenidos tanto de transmitancia y reflectancia fueron usados para calcular la energía de banda prohibida dando valores de 0.8 y 0.9, respectivamente.



**Figura 5.** Espectros ópticos de T, R, y Eg de películas delgadas de PbS ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) 3 h, 40°C, tratada a 300 °C, 1 h en  $\text{N}_2$ .



**Figura 6.** Espectros ópticos de T, R, y Eg de películas delgadas de PbS ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ), 3h, 40°C, tratada a 300°C, 1 h en  $\text{N}_2$ .

#### 4. Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de PbS de aproximadamente 220 nm. El uso del anión  $\text{NO}_3^-$  mejoró la cristalinidad del PbS como lo demuestra el análisis de XRD. Las conductividades obtenidas fueron alrededor de 0.14 a 0.94 ( $\Omega\text{-cm})^{-1}$ , lo cual favorecerá su posterior aplicación.

En ambos casos (usando el acetato o nitrato) se observa que la conductividad y brecha de energía no cambia radicalmente, sino son semejantes.

#### 5. Referencias

- [1] J.J Valenzuela-Jáuregui, R. Ramírez-Bon, A. Mendoza-Galván, M. Sotelo-Lerma. Optical Properties of PbS Thin Films Chemically Deposited at Different Temperatures. *Thin Solid Films* 389 (2001) 301-306.
- [2] F.A Fernández-Lima, Y. González-Alfaro, E.M. Larramendi, H.D. Fonseca Filho, M.E.H. Maia da Costa, F.L. Freire, R. Prioli, R.R. de Alvillez, E.F. da Silveira, O. Calzadilla, O. de Melo, E. Pedrero, E. Hernández. Structural Characterization of Chemically Deposited PbS Thin Films. *Materials Science and Engineering* 136 (2007) 187-192.
- [3] S. Seghaier, N. Kamouna, R. Brini, A.B. Amara. Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition. *Materials Chemistry and Physics* 97 (2006) 71–80.
- [4] P.K. Nair, M. Ocampo, A. Fernández, M.T.S Nair. Solar Control Characteristics Of Chemically Deposited Lead Sulphide Coatings. *Solar Energy Materials* 20 (1990) 235-243.
- [5] J. Puiso, S. Lindroos, S. Tamulevičius, M. Leskela, V. Snitka. Growth of ultra thin PbS films by SILAR technique. *Thin Solid Films* 428 (2003) 223–226.
- [6] R.S. Patil, H.M. Pathan, T.P. Gujar. Characterization of Chemically deposited Nanocrystalline PbS Thin Films. *J Mater Sci* 41 (2006) 5723-5725.
- [7] J.A. Amusan. Effect of Annealed Temperature on Absorptivity of Chemically Deposited Lead Shulpide Thin Film. *Research Journal of Applied Sciences* 3(1); 1-4, 2008.