

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE PLOMO POR EROSIÓN IÓNICA A TEMPERATURA AMBIENTE

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LEAD SULFIDE THIN FILMS BY IONIC EROSION AT ROOM TEMPERATURE

O. NÁPOLES<sup>a†</sup>, J. JIMENEZ<sup>a</sup>, F. SOLIS-POMAR<sup>a</sup>, E. PEREZ TIJERINA<sup>b</sup>, A. FUNDORA<sup>c</sup>

a) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Cuba; onapoles@imre.uh.cu<sup>†</sup>

b) Laboratorio de Nanociencias y Nanotecnología, Facultad Físico-Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México.

c) Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Universidad de la Habana.

† autor para la correspondencia

Recibido 10/07/2021; Aceptado 07/05/2022

Se obtuvieron películas delgadas nanoestructuradas de sulfuro de plomo (PbS) mediante la técnica de erosión iónica asistida por radio frecuencias a temperatura ambiente. El análisis mediante fluorescencia de rayos-x (FRX) demostró la formación de PbS sin elementos espurios. Las micrografías de las muestras revelan la formación de estructuras cuasi-esféricas con tamaños entre 10 y 20 nm. Se realizó la identificación cualitativa de fases y se determinó el tamaño del dominio de coherencia mediante el método de Williamson Hall. Se calculó la potencia óptima para obtener la mayor tasa de depósito en la superficie del sustrato.

Nanostructured PbS thin films were deposited on glass substrates at room temperature by the radio frequency sputtering technique. XRF analysis confirms the presence of the elements Pb and S. Through atomic force microscopy (AFM) it was proved that the films had a nanostructured growth, with quasi-spherical structures of size between 10 and 20 nm. A qualitative phase identification was made, and the crystallite size was calculated by the Williamson-Hall method. The optimal maximum laser power was calculated in order to obtain the largest deposit rate on the substrate.

PACS: Nanocrystalline Materials (Materiales nanocristalinos), 81.07.Bc; Film deposition (Deposición de capas de Cd), 81.15.Cd; Thin films (Capas delgadas), 68.35.bj; Structure of Nanocrystals (Estructura de nanocristales), 61.46.Hk.

### I. INTRODUCCIÓN

El sulfuro de plomo (PbS) es un material semiconductor de gap directo  $0.37 \sim 0.41$  eV a 300 K, con un radio del excitón Bohr de aproximadamente 18 nm, además exhibe conductividades tipo n y tipo p [1]. Estas propiedades permiten su aplicación en fotodetectores de la radiación infrarroja así como en celdas solares de bajo costo [2,3].

La síntesis de PbS mediante métodos químicos requiere largos tiempos de preparación y de exposición del sustrato a tratamientos térmicos, afectando la calidad del material y encareciendo el proceso [4].

En este trabajo, hemos fabricado un material compuesto basado en nanoestructuras de sulfuro de plomo sobre sustratos de vidrio, obtenido mediante la técnica de erosión iónica a temperatura ambiente, en condiciones de alto vacío. La reproducibilidad del método permite obtener un material semiconductor con potenciales aplicaciones en el campo de la tecnología fotovoltaica.

### II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los blancos comerciales de PbS (Advanced Engineering Materials) y las láminas de vidrio utilizados como sustrato se sometieron a baños ultrasónicos por períodos de 10 minutos con acetona, metanol y el proceso de secado se practicó en

ambiente de argón (Ar). La distancia entre el blanco-sustrato se fijó en 6 cm, se mantuvo el flujo de Ar a 80 centímetros cúbicos estándar por minutos, la presión de trabajo de  $7.2 \times 10^{-3}$  Torr, se mantuvo durante 30 minutos para cada muestra, variando la potencia de incidencia del magnetron. Se establecieron valores de potencia de 50 W, 70 W, 80 W, 90 W, 100 W, 120 W y 150 W. Se obtuvieron películas delgadas a diferentes valores de potencia.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó la identificación cualitativa de los elementos presentes en las muestras obtenidas mediante la fluorescencia de rayos-X (Fig. 1). Se observó un aumento de las intensidades de los máximos con el incremento de la potencia en cada muestra, alcanzando un valor máximo cerca de los 120 W.

Teóricamente, las concentraciones del material que se deposita dependen del área de las curvas en los espectros de FRX. Se deconvolucionaron las líneas de emisión del Pb y S. Se determinó el valor de las áreas bajo la curva de los máximos de emisión característica para  $\text{Pb } M_{\alpha 1}$ ,  $\text{S } K_{\alpha 1}$  y  $\text{S } K_{\beta 1}$ .

Además existe una relación de proporcionalidad con la potencia de incidencia del magnetron como se observa en la Fig. 2 [5]. La tasa de depósito del material alcanza su valor máximo cerca de los 120 W intervalo donde teóricamente se produce la re-erosión de la superficie [1].

Se realizó la identificación cualitativa de fases que coincide con lo reportado en la literatura para películas delgadas de PbS, indicando que las muestras son policristalinas, donde el grupo espacial que la caracteriza es  $Fm-3m$ , correspondiente al sistema cristalino cúbico e indexada por la base de datos JCDPS 00-001-088 [6]. El tamaño del dominio de coherencia ( $D_{W-H}$ ), se estimó mediante el método de Williamson-Hall, y los resultados se graficaron en la Fig. 3.

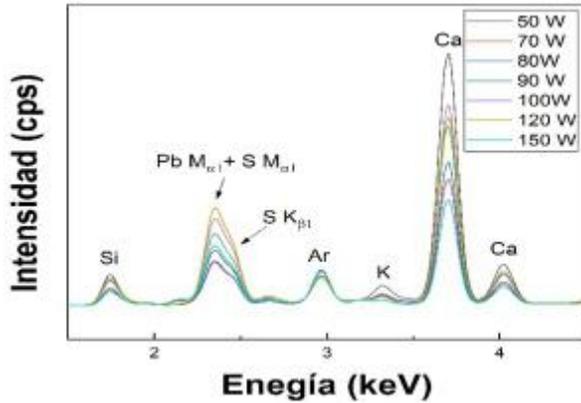


Figura 1. Espectros de FRX a temperatura ambiente y en atmósfera de Ar.

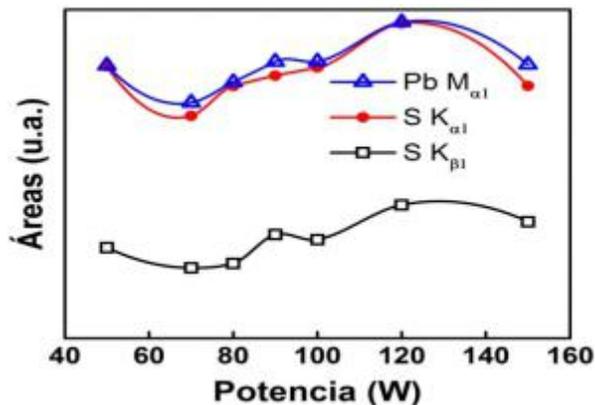


Figura 2. Correlación de las áreas con la potencia para las emisiones  $Pb M_{\alpha 1}$ ,  $S K_{\alpha 1}$  y  $S K_{\beta 1}$ , en el intervalo de 2,0 keV a 2,6 keV.

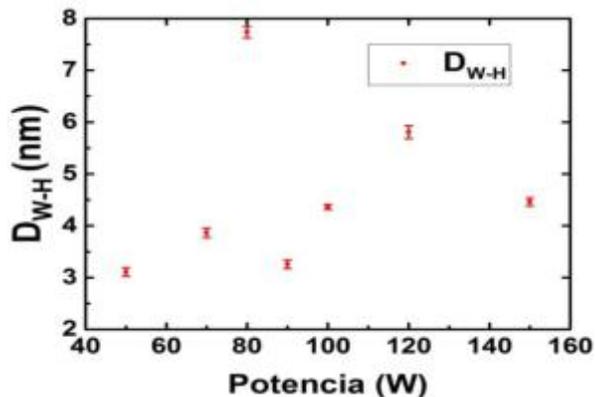


Figura 3. Tamaños de los dominios de coherencia ( $D_{W-H}$ ) vs Potencia de incidencia del magnetrón.

Los resultados anteriores muestran un aumento de  $D_{W-H}$  con la potencia, alcanzando su valor máximo alrededor de los 80

W, y evidencian que variando la potencia se puede controlar el tamaño de los dominios de coherencias y por consiguiente la cristalinidad de las muestras.

La micrografía AFM de la superficie que se observa en la Fig. 4, muestra una alta densidad de granos cuasiesféricos con tamaños ( $D_{AFM}$ ) entre 10 nm y 20 nm como se reportan en la Tabla 1.

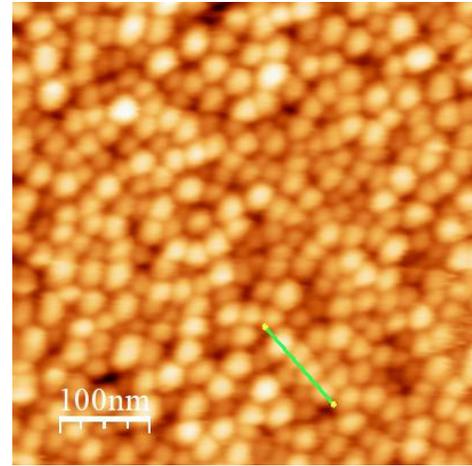


Figura 4. Micrografía de la muestra obtenida a 150 W en la escala de 200 nm. La línea verde ilustra la herramienta usada para estimar el tamaño de las partículas

Tabla 1. Tamaño de las nanopartículas de PbS.

Potencia (W)	RA (nm)	$\Delta D_{AFM}$ (nm)	$D_{AFM}$ (nm)
50	74.6	0.02	14.92
70	5.42	0.02	10.84
80	8.02	0.02	16.04
90	7.30	0.02	14.60
100	8.70	0.02	17.40
120	6.56	0.02	13.06
150	6.32	0.02	12.66

#### IV. CONCLUSIONES

El método de síntesis de erosión iónica a temperatura ambiente permite obtener películas delgadas de PbS sin elementos espurios, donde la concentración de iones depende de la potencia de incidencia. Las nanopartículas esféricas se distribuyen de forma homogénea y la distribución de los tamaños no muestra una regularidad al variar la potencia. En todas las muestras se reportaron granos policristalinos con tamaños inferiores al radio del excitón de Bohr (18 nm).

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Odín Vázquez Robaina y a la Dra. Mayra P. Hernández del Laboratorio de desarrollo de Tecnología Láser, del Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE) de la Universidad de la Habana y la Dr. Noeldris López López de la Facultad de Química de la Universidad de la Habana.

## REFERENCIAS

- [1] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, J. Alloys Comp. **573**, 65 (2013).
- [2] F. Alam, N. Kumar, V. Dutta, Thin Solid Films **631**, 180 (2017).
- [3] V.Q. Dang, M. Byun, J. Kang, C. Jung, K. Pil-Hoon, L. Yang-Doo, L. Nae-Eung, H. Lee, Org. Elect. **50**, 247 (2017).
- [4] F. Solis-Pomar, A. Fundora, J.L. Menchaca, M.F. Melendez, E.P. Tijerina, Mat. Res. Exp. **5**, 106403 (2018).
- [5] J.M.C. da Silva Filho, F.C. Marques, Mat. Sci. Semi. Proc. **91**, 188 (2019).
- [6] W. Hall, Proc. Phys. Soc. **62**, 741 (1949).

---

This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0, <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) license.

