

## OBTENCION Y CARACTERIZACION MORFOLOGICO- ESTRUCTURAL DE CAPAS DE PbS POLICRISTALINAS

O. Calzadilla, O. de Melo, R. Font, J. Fuentes, L. Rodríguez, A. Serra y R. Zabala, Facultad de Física-IMRE, Universidad de La Habana

J. Blancó-Prieto, Facultad de Química, Universidad de La Habana

### Resumen

Por medio de las técnicas de difracción de Rayos-X y microscopía electrónica de barrido (MEB) se hizo una evaluación de capas de PbS obtenidas por dos métodos diferentes: el spray y el químico o mojado. Estas técnicas permitieron relacionar los parámetros de crecimiento y las condiciones de tratamientos térmicos con la morfología y la estructura de las capas obtenidas y por ende, optimizar el método de obtención con la eliminación de fases indeseables en las capas y un tamaño de grano óptimo para la obtención de una fotoconductividad acorde con los requerimientos para su uso práctico.

### ABSTRACT

Lead sulfide thin films have been grown for to methods: spray and chemical deposition. X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM) techniques have been used to investigate structural and morphological properties in order to control some fundamental growth parameter: crystallite size, annealing condition and phases composition. These films have good characteristic and can be use in the photodetectors manufacture.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales sensibles a la radiación infrarroja continúan presentando un costo relativamente elevado a pesar de estar en el mercado desde hace un buen número de años. Ellos presentan una amplia gama de utilización que incluye el diagnóstico en medicina, el control de la contaminación ambiental y gran número de aplicaciones en la esfera militar lo cual les confiere un carácter estratégico. Esto dificulta su fácil adquisición en el mercado por una parte y el acceso a la bibliografía detallada referente a la tecnología de obtención por otra, a pesar de las grandes inversiones que se hacen cada año a nivel internacional en la obtención y estudio de los mismos. Uno de estos materiales es el PbS. Las capas delgadas policristalinas de PbS han sido utilizadas con éxito como fotodetectores desde mediados de la década de los años 50.

A partir de datos muy generales y dispersos en varios trabajos los autores determinaron las condiciones óptimas de obtención de capas de PbS fotorresistivas. En el trabajo además se discuten algunas hipótesis sobre la relación entre las características morfológico-estructurales y las propiedades fotoconductoras de las capas.

En la literatura aparecen reportados dos métodos de obtención de películas de PbS [1-4]: evaporación térmica al vacío y deposición química. El primer método presenta la dificultad de la poca adherencia de las capas al sustrato y por esto es que el segundo ha encontrado un uso más amplio. A pesar de su sencillez el desarrollo del segundo método enfrenta la dificultad de encontrar el tipo y la cantidad justa de impurezas necesarias para activar la película confiriendo una buena fotoconductividad, además de reportarse genéricamente en la literatura como oxidantes [5].

Por otra parte en [6] se plantea la viabilidad de obtener capas policristalinas de PbS utilizando el método de spray (pulverizado químico) como una posibilidad pero sin ofrecer resultados experimentales concretos.

Con estas premisas se escogieron en este trabajo los métodos de spray y deposición química con el objetivo de obtener las capas fotorresistoras.

## 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### a) OBTENCIÓN DE LAS CAPAS

*Método de spray.* Este método ha sido muy utilizado [6] para obtener capas de CdS, a partir de la pulverización de una solución sobre un sustrato caliente. En este trabajo se generalizó el método para obtener las capas de PbS por primera vez.

Una solución 0,1 M de  $Pb(NO_3)_2$  y tiourea se pulverizó con una corriente de  $N_2$  sobre los sustratos calientes a diferentes temperaturas.

*Deposición Química.* Sustratos de vidrio con gérmenes de PbS previamente sembrados [7], fueron sumergidos en una solución de tiourea,  $Pb(NO_3)_2$  y

NaOH cuyas concentraciones se variaron partiendo de valores iniciales similares a aquellos reportados en [7,8] para obtener las condiciones óptimas y en intervalos de tiempo entre algunos minutos y varias horas.

Un conjunto de diez grupos de crecimientos se diseñaron para lograr una capa óptima. El primer subgrupo (del uno al tres) en los cuales se siguió la técnica descrita en [7], se obtuvieron capas con una respuesta fotoconductiva baja. En el segundo subgrupo (del cuatro al siete) se ajustaron parámetros correspondientes a la concentración de  $H_2S$  en la solución de sembrado y de  $Cu(NO_3)_2$  en la solución alcalina, sin una mejora sensible en la respuesta fotoconductiva pero sin dañar la calidad morfológica alcanzada.

A partir del crecimiento ocho se ajustaron las concentraciones de iones hidroxilo al esquema dado en [8], obteniéndose capas con menor tamaño de grano, como se observa en la Figura 4 b) y una buena respuesta fotoconductiva.

Tal y como aparece reportado en la literatura [2], las capas necesitan un tratamiento térmico posterior a su obtención con vistas a activar la fotoconductividad. Estos tratamientos han sido de tipos muy diferentes incluyendo aquellos al aire, en atmósfera de  $O_2$  e incluso en vacío, en todos los casos a temperaturas relativamente bajas y períodos de tiempo cortos. En este trabajo se ha logrado activar la fotoconductividad utilizando para ello tratamientos térmicos en vacío mecánico en una estufa de secado a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h.

#### b) CARACTERIZACIÓN

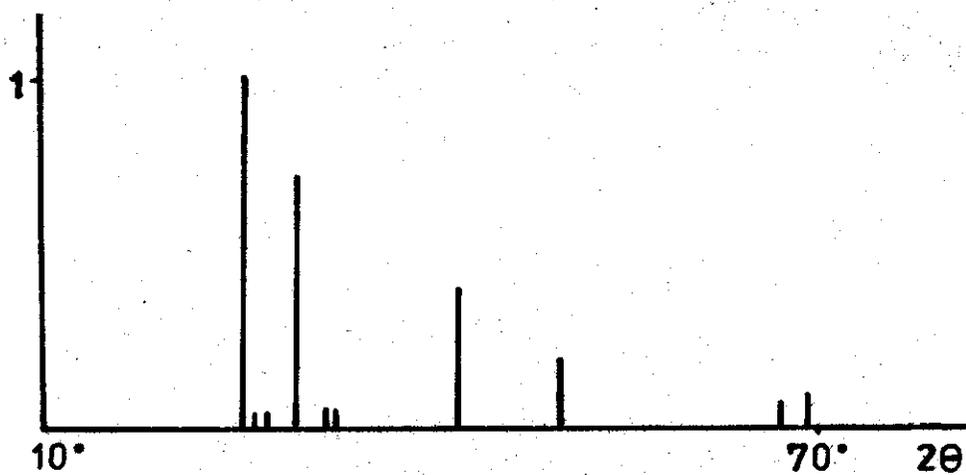
Las capas obtenidas fueron caracterizadas desde el punto de vista morfológico utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB), mientras la estructura cristalina fue determinada y estudiada por medio de la difracción de Rayos X.

Se realizaron mediciones preliminares de fotoconductividad utilizando una lámpara de filamento y midiendo la variación de corriente a voltaje constante con y sin iluminación. Aunque no se realizaron mediciones absolutas de detectividad o responsividad, los valores de las variaciones obtenidas en la resistencia de las muestras fotorresistoras fueron comparadas en todos los casos, con los de un detector comercial de buena calidad medido en las mismas condiciones, presentando características similares.

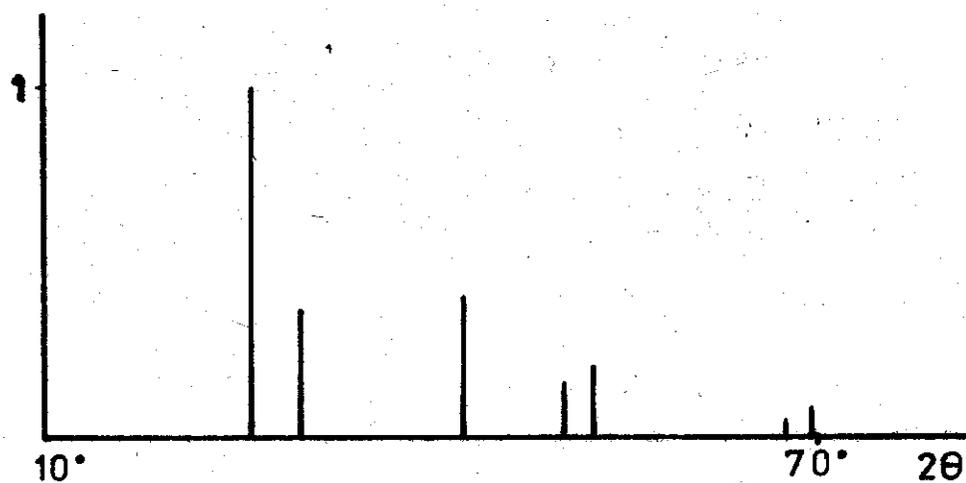
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se observan diagramas esquemáticos de los difractogramas de dos muestras obtenidas por spray a diferentes temperaturas del sustrato, así como del patrón ASTM del PbS puro. Como puede observarse, existen líneas que denotan la presencia de fases espúreas cuya intensidad

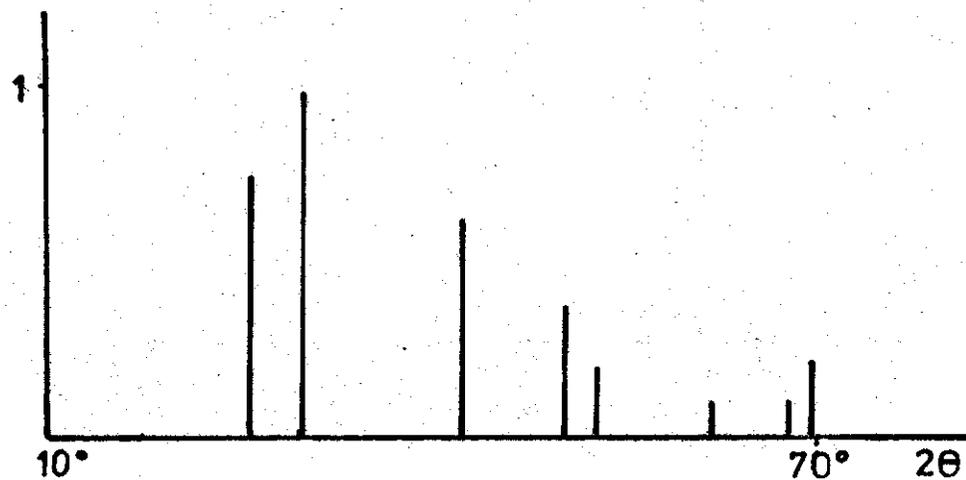
disminuye con el aumento de la temperatura del sustrato. Un ulterior aumento de la temperatura con el objetivo de eliminar estas fases inhibió el crecimiento de PbS obteniéndose en su lugar, un precipitado blanco.



a)



b)



c)

Figura 1. Difractogramas de dos muestras obtenidas por el método de spray. a)  $T=100\text{ °C}$ ; b)  $T=170\text{ °C}$  y c) el correspondiente espectro ASTM del PbS.

En la Figura 2 se observa una micrografía de una muestra crecida por spray a una temperatura de 200 °C. En esta foto se pone de manifiesto la inhomogeneidad en el tamaño de los granos los cuales son superiores a 1  $\mu\text{m}$ . Estas muestras crecidas por spray presentaron una alta resistencia y poco cambio en los valores de esta al ser iluminada, incluso después del tratamiento térmico. Como ha sido reportado en la literatura [1] tanto la existencia de fases espúreas como la imposibilidad de obtener capas de granos inferiores a 1  $\mu\text{m}$  pueden ser responsables de la falta de sensibilidad en estas capas.

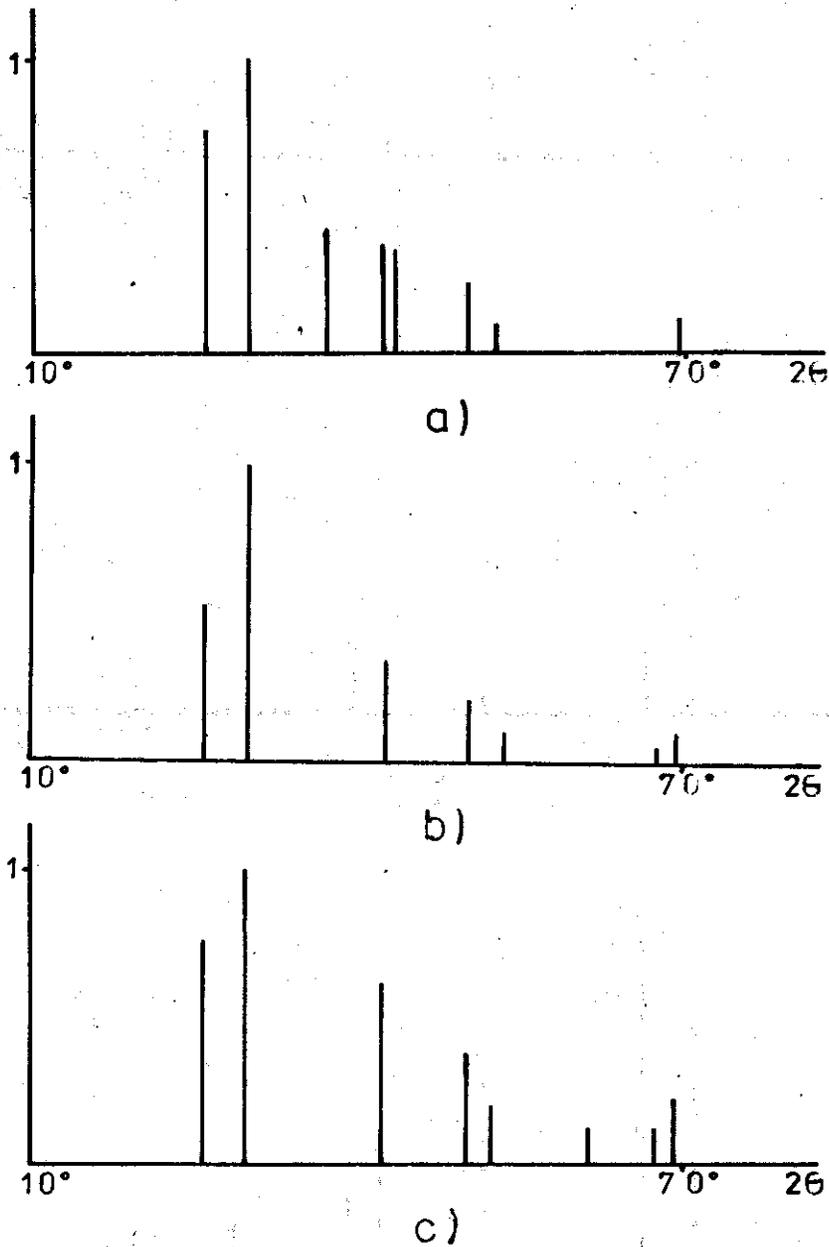
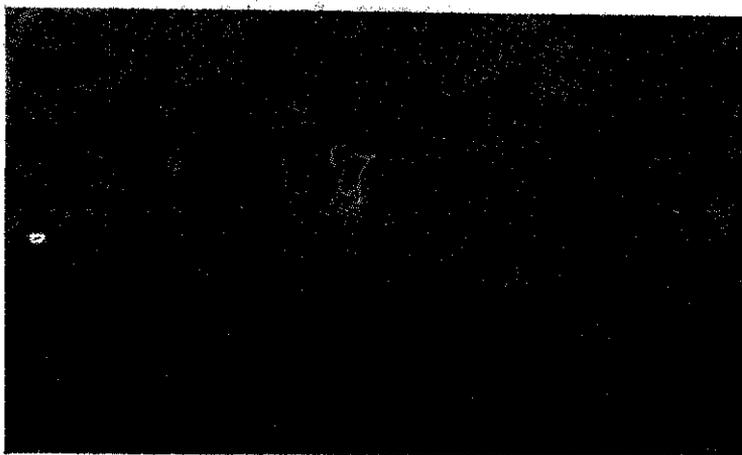


Figura 2. Micrografía de una muestra de PbS obtenida por el método de spray.

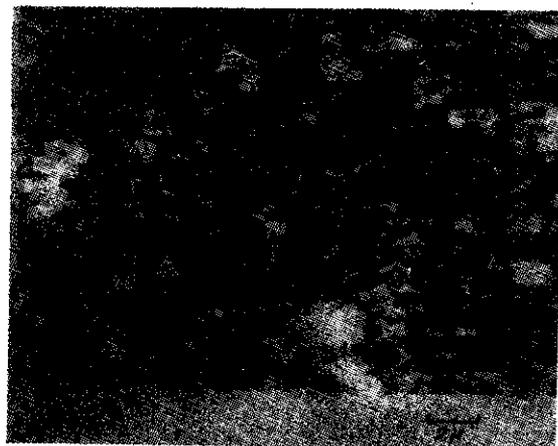
En la Figura 3 se observan diagramas esquemáticos de los difractogramas obtenidos de dos muestras depositadas químicamente, de ellos es evidente la disminución drástica en un caso y la eliminación dentro de los límites de resolución de la técnica de los Rayos X de las líneas correspondientes a las fases espúreas observadas en el método de spray. Estas muestras presentaron granos del orden de  $1 \mu\text{m}$  como se puede observar en la Figura 4 a) y b). La muestra, cuya micrografía se presenta en 4b) y que no posee la fase espúrea, tuvo una respuesta fotoconducciona alta después del tratamiento térmico, similar a la del detector comercial.



Figura 3. Difractogramas de dos muestras obtenidas por el método químico; a) crecimiento 7; b) crecimiento 8 y c) espectro ASTM del Pbs.



(a)



(b)

Figura 4. Micrografía de las muestras obtenidas por el método químico; a) crecimiento 3; b) crecimiento 9.

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha optimizado la metodología para la obtención de capas de PbS policristalinas con propiedades fotoconductoras similares a detectores comerciales de alta calidad. En el transcurso del mismo se determinó que el método de spray permitió la obtención de capas del material deseado pero no con valores razonables de fotoconductividad. Los análisis de morfología y estructura realizados evidenciaron que esto era debido a la existencia de fases distintas al PbS en concentración apreciable y a la obtención con este método de granos con dimensiones superiores a aquellas permisibles para producir la fotoconductividad en el material. Esto puede estar en correspondencia con la alta temperatura necesaria para el crecimiento que daría lugar a una excesiva oxidación o contaminación y por otra parte al tamaño de la gota obtenida del pulverizador.

Sin embargo, por medio del método químico, se logró obtener capas con propiedades similares a la de detectores comerciales, no detectándose en las mismas las fases observadas anteriormente y obteniéndose granos de dimensiones adecuadas

#### REFERENCIAS

- Moss, T.S. (1955): Proceedings of the IRE, 43, 1869.
- Mahlman, G.W. (1956): Phys. Rev. 103, 1619.
- Sameh Said, M. y J. N. Zemel (1976): J. Appl. Phys. 47, 866.
- Neustroev, L. N. y V.V. Osipov (1986): Phys. Tech. Semic. 20, 59.
- Blount, G.H., P.J. Schreiber, D.K. Smith y R.T. Yamada (1973): J. Appl. Phys. 44, 978.
- Chamberlin, R.R. y J.S. Skarman (1966): J. Electroch. Soc. 113, 86.
- Bianchetti, M., et al. (1984): Rev. Teleg. Elect., marzo, 194.
- Kicinski, F. (1948): Chemistry and Industry 17, 54.