

CONFINAMIENTO CUÁNTICO EN PELÍCULAS DELGADAS DE PbS QUANTUM CONFINEMENT IN PbS THIN FILMS

S.E. Maioco, R. Aragón

Laboratorio de Películas Delgadas. Facultad de Ingeniería. Paseo Colón 850. C.P. 1063. Buenos Aires. Argentina. CINSO (CONICET – CITEFA–UNSAM). Lasalle 4397. Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina
e-mail: smaioco@fi.uba.ar

Espectroscopía difusa UV-V, sobre películas delgadas de PbS submicrométrico, sintetizadas por sulfuración anódica a potencial controlado de plomo, demuestran la presencia de fenómenos de confinamiento cuántico, que cambian el ancho de la banda prohibida de 0.286 eV, característico para un monocristal, a 2.4 eV, cuando la granulometría media, evaluada por el método de Scherrer, es de 8 nm, inferior al excitón de Bohr de 18 nm, consistente con masas efectivas de 0.085 para los portadores de PbS. Las propiedades fotoconductoras pueden optimizarse para bandas espectrales específicas.

Palabras claves: confinamiento cuántico, PbS, banda prohibida óptica

Diffuse UV-V spectroscopy of submicrometric PbS thin films, prepared by controlled potencial lead anodic sulphuration, evidence quantum confinement phenomena, which alter the semiconductor gap from 0.286 eV in bulk, to 2.4 eV, when the Scherrer mean grain size is 8nm, below the Bohr exciton value of 18 nm, consistent with effective mass 0.085, for PbS carriers. Fotoconducting propiedades may be optimized for specific spectral bands.

Keywords: quantum confinement, PbS, optical band gap

I. INTRODUCCIÓN

La galena es uno de los semiconductores IV-VI de banda prohibida directa más estudiado y aplicado de las últimas décadas, debido a su versatilidad y bajo costo.

Los semiconductores de tamaño nanométrico han sido revalorizados por sus aplicaciones fotónicas, sin detrimento de su amplia difusión como sensores de IR. Las propiedades ópticas del PbS son notablemente dependientes de la técnica de síntesis y del tamaño del grano^(1,2). Cambios en la morfología de la película producen corrimientos del ancho de la banda prohibida a temperatura ambiente, de 0.286 eV hasta 5.2 eV, lo que permite la fabricación de sensores fotoconductores optimizados para bandas espectrales específicas.

El efecto de confinamiento cuántico se manifiesta cuando el tamaño del cristal es del orden de magnitud del excitón de Bohr⁽³⁾. Medidas de transmitancia sobre películas nanocristalinas permiten observar un corrimiento al azul⁽⁴⁾ que corresponde a una banda prohibida evaluable mediante la relación de Tauc, consistente con los fenómenos de confinamiento cuántico, previstos por cálculos de primeros principios del funcional de densidad⁽⁵⁾.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Sobre substratos de 12.5 x 12.5 x 1mm de PET se depositaron por "magnetron sputtering", 100 nm de Pb°. Las películas resultantes se sometieron a electrólisis, a potencial controlado de 0.3778V vs ENH, utilizando como referencia un electrodo estándar de Ag/AgCl, en una solución de tioacetamida 0.2M, regulada a pH = 4.6 por un buffer ácido acético-acetato.

La caracterización de la muestra por difracción de rayos X en ángulo rasante, con incidencia de 1°, comprobó la formación de la fase galena (Fig. 1), con un tamaño de grano de 8nm, estimado por la relación de Scherrer⁽⁶⁾

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta$$

donde el valor adoptado para K es de 0.9, λ la longitud de onda de los rayos X (Cu K_{α} 0.1540 nm), β es el ensanchamiento del pico a media altura y θ el ángulo de Bragg.

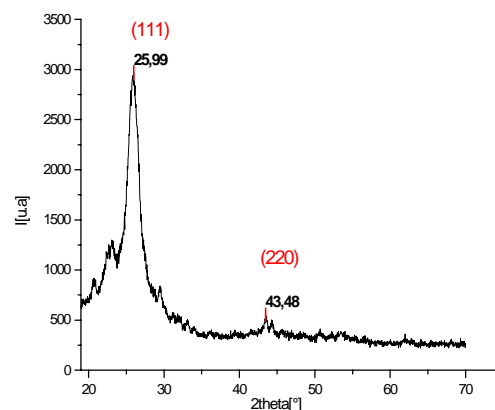


Figura 1. XRD en ángulo rasante (1°), para una película de 100 nm de Pb anodizada a pH= 4.6 y a E=0.3778V vs ENH.

Los espectros de transmitancia UV-visible se obtuvieron con un espectrofotómetro (Shimadzu ISR-2200) provisto de una esfera integradora.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El confinamiento cuántico tiene lugar cuando el radio de Bohr del primer excitón⁽⁷⁾ en el semiconductor es conmensurable con el tamaño de grano. El radio de Bohr: $a_B = h^2 \epsilon_0 \epsilon / e^2 \pi m^*$, depende de la constante dieléctrica y de las masas efectivas de las cargas. Las masas efectivas tanto para el electrón como para los huecos son de 0.085⁽⁸⁾, y el radio del excitón de Bohr, 18 nm.

Para evaluar la banda prohibida, los datos del coeficiente de absorción α , en función de la energía de los fotones, se representaron de acuerdo con la relación de Tauc:

$$\alpha \cdot E = A(E - E_g)^{1/2}$$

donde E es la energía de los fotones y E_g es el valor de la banda prohibida directa cristalina (0.41 eV a 300K). Se observaron, cerca del canto de absorción, marcadas colas, consistentes con una distribución de tamaño de partículas⁽⁹⁾ (Fig. 2).

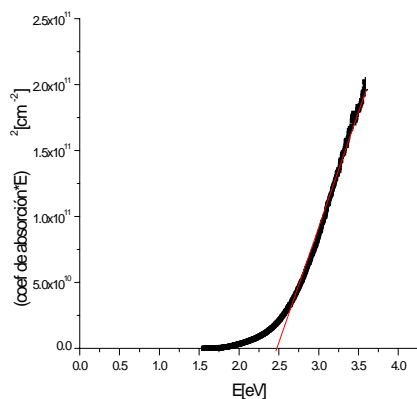


Figura 2. Dependencia de la función de Tauc con energía para una película de 100 nm de PbS.

Para partículas de 8 nm el canto de absorción se desplaza a valores más altos de energía, desde 3200 nm en el monocristal, a 500 nm en el sólido policristalino (Fig 3).

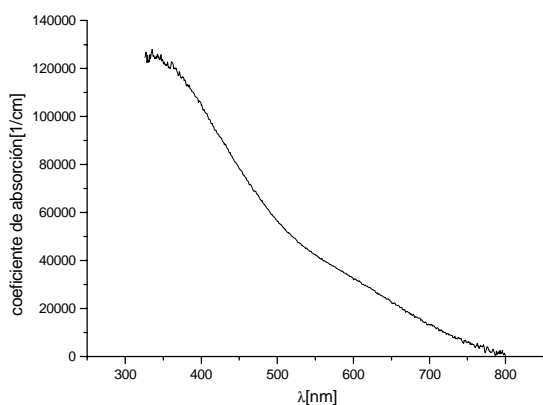


Figura 3. Dependencia del coeficiente de absorción con la energía

El aumento de la banda prohibida se debe al confinamiento local de carga, que genera estados electrónicos discretos en la banda de valencia y en la banda de conducción.

Los resultados obtenidos son consistentes con resultados experimentales previos⁽¹⁰⁾.

IV. CONCLUSIONES

Se preparó PbS sobre un sustrato polimérico, por anodización controlada obteniéndose una película policristalina con un tamaño de grano efectivo de 8nm.

Las películas evidencian un fuerte efecto de confinamiento cuántico consistente con el tamaño de los nanocristales, manifiesto en un corrimiento al azul en el espectro óptico de absorción, con potencial aplicación en sensores fotoconductores optimizados para bandas espectrales específicas.

Referencias

- Hagfeldt, A., Grätzel, M. *Light-Induced Redox Reactions in nanocrystalline Systems*. Chem Rev. **95**, 49-68 (1995).
- de la Rosa Fox, N., Erce Montilla, R., Piñero, M., Esquivias, L. *Controlled size of PbS nanocrystals doped ORMOSIL*. Optical Materials **22**, 1-6 (2003).
- Handbook of Thin Films Materials, edit Nalwa H.S, **5** (2000) Ed. Academic Press.
- Kang I., Wise, F.W., *Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots* J. Opt.Soc. Am.B, **14**, No.7 1632-1646 (1997).
- Delin, A., Ravindran, P., Eriksson, O., Wills, J.M., *Full-Potential Optical Calculations of Lead Chalcogenides* J. of Quantum Chemistry, **69**, 349-358 (1998).
- Azaroff, L. *Elements of x-ray crystallography*. Mc.Graw Hill (1968).
- Joshi, R.K., Kanjilal, A., Sehgal, H.K., *Solution grown PbS nanoparticle films* Applied Surface Science **221**, 43-44 (2004).
- Nanda, K.K., Kruis, F.E. and Fissan, *Effective mass approximation for two extreme semiconductors: Band gap of PbS and CuBr nanoparticles*, J.Applied Physics **9**, 5035-5041 (2004)
- Wang, Y., Suna, A., Mahler, W., and Kasowski, R. *PbS in polymers. From molecules bulk solids*. J.Chem.Phys. **87**(12) (1987)
- Zhang, B., Li, G., Zhang, J., Zhang, Yand Zang, L. *Synthesis and characterization of PbS nanocrystals in water/C 12E₆/cyclohexane microemulsions* Nanotechnology **14**, 443-446 (2003)