



## Síntesis y caracterización estructural de películas CdS impurificadas con iones $Pb^{2+}$ por la técnica de Baño Químico

<sup>a</sup>H. Lima Lima, <sup>b</sup>M. Chávez Portillo, <sup>a</sup>M. Hernández Lazcano, <sup>a</sup>M. Zamora Tototzintle, <sup>a</sup>O. Portillo, Moreno

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

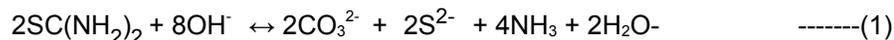
b. CIDS-ICUAP. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. P.O. Box 1067, Puebla, Pue., 72001 México.

### 1. INTRODUCCIÓN

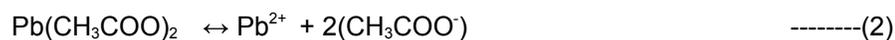
Actualmente, compuestos ternarios II-IV-VI obtenidos en películas delgadas han atraído cada vez más la atención por sus aplicaciones en óptica integrada y dispositivos fotovoltaicos. El semiconductor sulfuro de cadmio (CdS) es un material con propiedades fotovoltaicas y posee ancho de energía de banda prohibida ( $E_g = 2.4$  eV) que permite ajustarlo mediante impurificación sistemática para que coincida con el  $E_g$  ideal de 1.6 eV, adecuado para la construcción de celdas solares más eficiente. Por otro lado, el Sulfuro de Plomo (PbS) es un material semiconductor preparado por combinación con los elementos de grupos IV-VI de la tabla periódica y posee  $E_g = 0.41$  eV adecuado para la aplicaciones en la construcción de detectores que operan en la región de infrarrojo. [1]. También es utilizado como fotorresistencia, diodos laser, sensor de humedad y de temperatura[2]. Las películas de CdS y PbS han sido impurificadas mediante la incorporación con metales de transición, tierras raras y molécula orgánica para investigar sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. En este marco de referencia, el CdS ha sido impurificado con:  $Fe^{2+}$ [3],  $Ga^{2+}$ , [4],  $Pb^{2+}$ , [5],  $Co^{2+}$  [6]. Las películas CdS y PbS son muy sensibles a la luz, que es uno de los parámetros clave en aplicaciones como convertidores electroquímicos. Este trabajo tiene como objetivo depositar e impurificar CdS sistemáticamente, mediante la técnica de depósito por baño Químico; mediante la concentración óptima de la solución que contiene el ion  $Pb^{2+}$  así como también realizar investigación en las propiedades estructurales. En estas condiciones, es de esperarse que se deposite una solución sólida de CdS y PbS de interés porque: (a) ambos semiconductores son fotoconductores, (b) poseen banda prohibida directa e indirecta.

### 2. TEORÍA

Las reacciones propuestas para el crecimiento de las películas impurificadas y no impurificadas son las siguientes: La hidrólisis de la tiourea  $SC(NH_2)_2$  genera los iones  $S^{2-}$  y  $CO_3^{2-}$  de acuerdo a la siguiente reacción



La disociación del  $Pb(CH_3COO)_2$  produce los iones  $Pb^{2+}$  y  $CH_3COO^-$ , de acuerdo a:

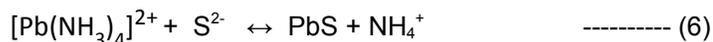


Por otro lado, puesto que se agrega  $CdCl_2$  a la mezcla de reacción, los iones  $Cd^{2+}$  y  $Pb^{2+}$  en medio alcalino generan los siguientes hidróxidos





Los hidróxidos generados en (3) y (4) precipitan cuando se excede la  $k_{ps}$ ; los valores reportados para estos hidróxidos son:  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ :  $k_{sp} = [\text{OH}^-][\text{Pb}^{2+}] = 2 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$  y  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ :  $k_{sp} = [\text{OH}^-][\text{Pb}^{2+}] = 4.0 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$ , respectivamente [7], pero se disuelven al agregar la solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y de manera indirecta se forman los correspondientes iones complejos de coordinación: tetra tetra-min-cadmio (II) o tetra-min de plomo (II); las constantes de estabilidad de estos iones son:  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 16.24$  y  $[\text{Pb}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 15.59$  [8] respectivamente. Por último, las reacciones en la formación de las películas CdS y PbS se presentan a continuación



Los valores de  $k_{ps}$  para CdS:  $k_{ps} = [\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 8 \times 10^{-28} \text{ mol/L}$  y para PbS:  $k_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 10^{-27} \text{ mol/L}$  [7], son muy próximos; por lo tanto es probable la formación simultánea de CdS y PbS [9]. La reacción general para la formación del CdS impurificado con iones  $\text{Pb}^{2+}$  es:



En nuestras condiciones de trabajo el ion  $\text{Pb}^{2+}$  se incorpora en el CdS como impurificante.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

Las películas CdS y PbS son crecidas sobre sustratos de vidrio portaobjetos, mediante la técnica por baño Químico (BQ). Los sustratos se tratan químicamente con mezcla crómica ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ ) durante 24 h, enjuagados con agua desionizada y finalmente secados con flujo de aire caliente. Las soluciones utilizadas para el depósito son:  $\text{CdCl}_2$  (0.02 M), KOH (0.1 M),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (1.2 M),  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  (0.1 M), y se preparan con agua desionizada de resistividad  $\sim 18,2 \text{ M}\Omega$ . Las soluciones se mezclan a temperatura ambiente, se introduce el sustrato y la mezcla se calienta hasta  $90 \pm 2^\circ\text{C}$ , durante 45 min y posteriormente se agrega la solución impurificante. La concentración del impurificante:  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  (0,05 M) es determinado previamente. Las películas CdS son impurificadas con siete niveles: 4, 6, 8, 10, 14, 20, 25, 30 ml de impurificante respectivamente. Las películas se etiquetan de la forma siguiente: (CdS0-PbS0) sin impurificar, e impurificadas CdSPb[Pb<sup>2+</sup>], [Pb<sup>2+</sup>] es el volumen de la solución del impurificante; por ejemplo, CdSPb4.

Se obtienen películas con un cambio gradual de color al variar el volumen del impurificante. Las películas CdS0 son de color amarillo intenso brillante, las películas CdSPb20 y CdSPb30 de color rojizo, CdSPb6 y CdSPb14 de color verde oscuro y las películas CdSPb10, CdSPb25y PbS0 son gris metálico similares a un espejo. El espesor (d) de las películas varía y se encuentran en el intervalo de  $\sim 625\text{-}200 \text{ nm}$ . El valor mayor de (d) corresponde a la película CdSPb30. Las diferencias de (d) en las películas, se atribuye a los diferentes volúmenes de impurificante. El análisis de la composición atómica se realiza mediante espectroscopia de dispersión de rayos X (EDRX). Algunos valores se muestran los valores en la Tabla 1 donde se aprecia que la concentración de Pb se incrementa hasta el valor de 4.36%.



Película	Concentración Atómica(%)		
	Cd	S	Pb
CdS0	49.10	50.90	0
CdSPb6	47.55	52.28	0.17
CdSPb14	47.96	49.86	2.18
CdSPb20	47.00	49.33	3.67
CdSPb30	47.80	47.84	4.36
PbS0	0	45.05	58.35

Tabla 1. Concentración atómica expresada en porcentajes de peso de los elementos Cd, S, Pb en las películas CdS0-PbSPb-PbS0 con diferentes  $V[Pb^{2+}]$

Los difractogramas de rayos-X (figura 1) son registrados en un difractómetro D8 Bruker Discover Series 2 diffractometer con la línea de  $Cu K_{\alpha}$  y longitud de onda  $\lambda = 1.5408 \text{ \AA}$ . En estos difractogramas se identifican picos correspondientes a CdS y PbS respectivamente.

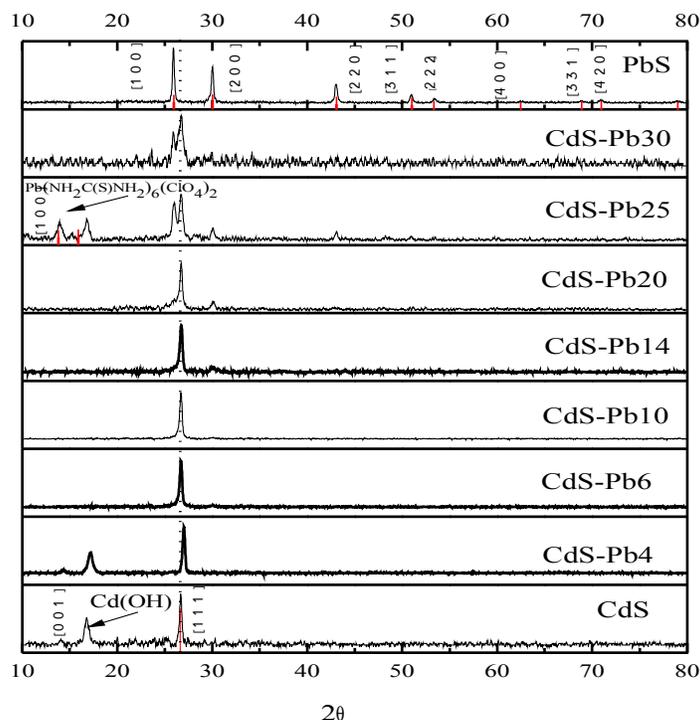


Figura 1 Difractogramas de DRX de todas las películas de CdS sin impurificar e impurificadas.

El CdS se presenta fase hexagonal o Wurtzita (W) y cubica o zinc blenda (ZB) Los máximos de intensidad de los picos en ambas fases son diferentes, es decir; la fase ZB presenta un pico con máxima intensidad en:  $2\theta = 26.4^\circ$  correspondiente al plano (111), mientras que, la fase W tiene un pico de intensidad máxima en  $2\theta = 28.2^\circ$  del plano cristalino (101) [10]. En los difractogramas de



las películas CdS0 y CdSPb4 se aprecia un pico localizado en  $\sim 17.0^\circ$  el cual se asocia a  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . El efecto del  $\text{Pb}^{2+}$  produce transición de fase  $\text{ZB} \rightarrow \text{W}$ , por introducción del ion  $\text{Pb}^{2+}$  en las vacancias del ion  $\text{Cd}^{2+}$  para bajas concentraciones del  $V_{[\text{Pb}^{2+}]}$ . Los picos de difracción de las películas CdSPb4-CdSPb10 y su intensidad la relativa es afectada por el  $V$  del  $\text{Pb}^{2+}$ . Este fenómeno ha sido reportado[11]. La intensidad de los picos de las películas CdSPb4, CdSPb6 y CdSPb14 son más agudos, indicando mayor cristalinidad y para las películas CdSPb25 y CdSPb30 no coinciden exactamente con los planos reportados para las fases cristalinas ZB y W; esto puede ser debido al pequeño tamaño de los cristales. Se identifican en la película CdSPb25, picos en:  $2\theta = 13.57^\circ, 15.9^\circ$  que se atribuyen al compuesto identificado como perclorato de Tiourea.  $[\text{Pb}(\text{NH}_2(\text{S})\text{C}(\text{NH}_2)_2)_2](\text{ClO}_2)_2$ , de acuerdo a los estándares (JDDC 053-1447). Mediante resultados de Difracción de Rayos X y utilizando la ecuación de Scherer's, también se determinó el tamaño de grano en las películas (figura 2)

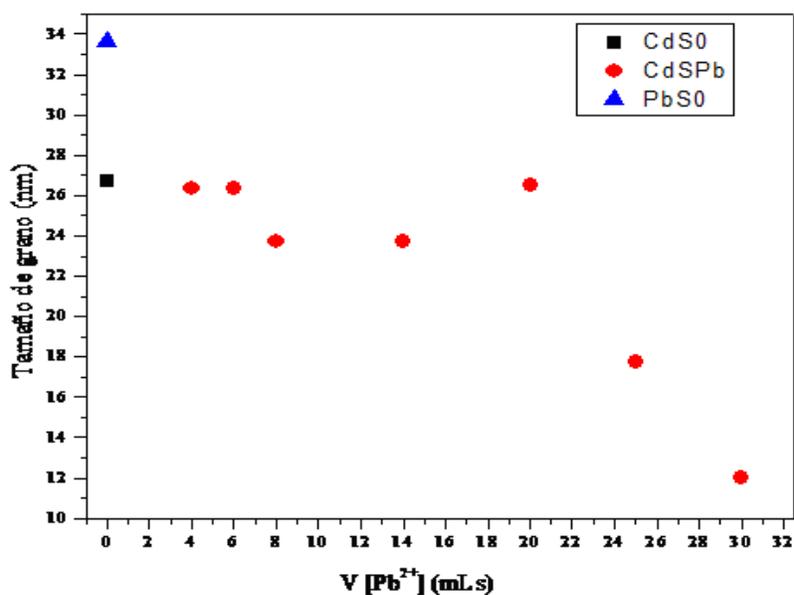


Figura 2. Gráfica del tamaño del grano (TG), en función del volumen del impurificante de todas las películas, calculados con el ancho medio del pico (111) de los difractogramas de DRX.

De la figura se observa que el tamaño de grano oscila entre  $\sim 33$  nm y 12 nm.

#### 4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas de CdS y CdS:  $\text{Pb}^{2+}$  cuyo color variaba de amarillo intenso a gris metálico y su espesor varió con la variación del  $\text{Pb}^{2+}$ . El efecto  $\text{Pb}^{2+}$  en la estructura cristalina de las películas, mostró una deficiencia en azufre. Por XRD, se observa una transición de fase de cúbica a hexagonal. El tamaño promedio de grano disminuye con el volumen del  $\text{Pb}^{2+}$ . Esta técnica fue adecuada para introducir  $\text{Pb}^{2+}$  en CdS prácticamente sin ningún daño significativo a la red cristalina.



## BIBLIOGRAFÍA

1. H. Kanasawa (1998), S. Adachi, Optical properties of PbS, J. Appl. Phys. 83:5997-6001.
2. J. J. Valenzuela Jáuregui (2003), R. Ramírez Bon, A. Mendoza Galván, M. Sotelo Lerma, Optical properties of PbS thin films chemically deposited at different temperatures, Thin Solid Films 441:104-110.
3. S. Chandramohan (2010), A. Kanjilal, S. N. Sarangi, S. Majumder, R. Sathamoorthy, Effect of Fe-ion implantation doping on structural and optical properties of CdS thin films, Appl. Phys. A 99: 837-842.
4. Hani Khallaf (2009), Guangyu Chai, Oleg Lupan, Lee Chow, S. Park, Alfons Schulte, Characterization of Gallium-doped CdS thin films grown by chemical bath deposition, Appl. Surf. Sci. 255: 4129-4134.
5. H. M. Upadhyaya (1994), S. Chandra, Chemical bath deposition of band-gap-tailored  $Cd_xPb_{1-x}S$ , J. of Mat. Sci. 29:2734-2740.
6. S. Aksay (2011), M. Polat, T. Ozer, S. Kose, G. Gurbuz, Investigations on structural, vibrational, morphological and optical properties of CdS/Co films by ultrasonic spray pyrolysis, Appl. Surf. Sci. 257:10072-10077.
7. L. G. Sillen (1964), and A. E. Martell, Lange's Handbook, pps. 8-6 to 8-11; "Stability Constants of Metal-Ion Complexes," The Chemical Society, London, (Special Publ. No. 17).
8. Akio Yuchi (1985), Hiroko Wada, Genkichi Nakagawa, Use of ligand buffers in determination of the Stability Constants of Metal Complexes with ion-Selective Electrodes, Analytical Sciences 1: 19-22.
9. J. A. Dean (1987), Lange's Handbook of Chemistry 13th ed. (New York: McGraw-Hill) pp 5-12.
10. H. Moualkia (2009), S. Hariech, M. S. Aida, Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition, Thin Solid Films 518:1259-1262.
11. M. Guglielmi (1998), A. Martucci, J. Fick, G. Vitrant, Preparation and characterization of  $Hg_xCd_{1-x}S$  and  $Pb_xCd_{1-x}S$  Quantum dots and doped Thin Films, J. of Sol-Gel Sci. and Technol. 11:229-240.