

Análisis de reacciones en la transición de CdS (semiconductor) a CdCO₃ (aislante) en formato de películas delgadas obtenidas mediante DBQ

H. Lima-Lima, O. Portillo-Moreno, L. M. Espinosa Montes de Oca
Laboratorio de Materiales de la Facultad de Ciencias Químicas BUAP

R. Lozada Morales
Posgrado en Optoelectrónica. Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas BUAP

O. Zelaya-Ángel
*Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Física
 Av. PN 2508 Col San Pedro Zacatenco P. O. Box 14-740, México 07360 D.F.
 (Recibido: 26 de febrero de 2008; Aceptado: 13 de mayo de 2008)*

Mediante la Técnica de Depósito por Baño Químico, se obtienen películas delgadas sobre sustratos de vidrio portaobjetos en el intervalo de temperatura de 80°C - 20°C. Las soluciones utilizadas: CdCl₂ 0.02 M, KOH 1.5 M, NH₄NO₃ 0.5 M y SC(NH₂)₂ 0.2 M, se preparan a temperatura ambiente utilizando agua desionizada. El volumen de los reactivos, la velocidad de agitación y la temperatura de reacción se mantuvieron constantes y el pH de la reacción fue de aproximadamente 8.3. El tiempo de depósito varía con la temperatura. De resultados previos de absorción óptica, se obtiene el ancho de banda prohibida: para CdS a 80°C, E_g = 2.42 eV y para CdCO₃ a 20°C, E_g = 3.87 eV. Por Difracción de Rayos X (DXR) se identifica CdS en fase cúbica a 80°C, con un pico localizado en la posición angular: 2θ = [26.68] y a 20 °C se observan señales en 2θ = [23.36, 30.22, 36.30, 43.8, 49.9] que corresponden al CdCO₃ en fase romboédrica. En el intervalo 40°C ≤ T ≤ 60°C, se identifican señales de ambos compuestos. En fotografías obtenidas mediante Microscopía Óptica (MO) se observa la transición gradual de CdS → CdCO₃ con crecimiento de los cristales identificados como CdCO₃. Los precursores de los iones sulfuro (S²⁻) y carbonato (CO₃²⁻), con base a las reacciones propuestas en este trabajo son, ácido sulfídrico (H₂S) y ácido carbónico (H₂CO₃), respectivamente. Ambos ácidos provienen de la descomposición hidrolítica de la tiourea. Se considera la solubilidad del CO₂ y H₂S en el intervalo de la temperatura de depósito y la influencia de esta en la reacción, así como del pH.

Palabras clave: Solubilidad; Películas delgadas; Ion carbonato; Complejo de coordinación

By Chemical Bath was obtained thin films on glass-substrates with temperature interval of 80°C – 20°C. The used solution are: CdCl₂ 0.02 M, KOH 1.5 M, NH₄OH 0.5 M and SC(NH₂)₂ 0.2 M, they were prepared at room temperature using deionised water. Volume of reagents, velocity of agitation and reaction temperature stayed constant. The pH of reaction was approximately 8.3. The deposit time varies with temperature. From previous results on Optic Absorption, is obtained the prohibited bandwidth, for CdS at 80°C, E_g = 2.42 eV and CdCO₃ at 20°C, E_g = 3.87 eV. By X-ray diffraction was identified the cubic phase of CdS at 80°C, with a peak located in the angular position: 2θ = [26.68] and at 20°C it observed signals at 2θ = [23.26, 30.22, 36.30, 43.8, 49.90] that correspond to CdCO₃ in rombohedral phase. In interval 40°C ≤ T ≤ 60°C, was identified signal from both compounds. By Optic Microscopy was obtained pictures that shown the gradual transition of CdS → CdCO₃ with growth of crystal. The precursors of ions sulphur (S²⁻) and carbonate (CO₃²⁻) are sulphydric acid (H₂S) and carbonic acid (H₂CO₃), respectively, in according this work. Both acids come from of hydrolytic decomposition of thiourea. The influence of pH, solubility of (H₂S) and CO₂ are considered in the interval of temperature deposited, and the influence of last in the reaction.

Keywords: Solubility; Thin films; Carbonate ion; Coordinate complex

1. Introducción

Es importante señalar la notable aplicación del CdS en dispositivos fotovoltaicos, crecido por otras técnicas. El CdS es usado en la fabricación de materiales con aplicaciones fotónicas como fotorresistencias, hetero-juntas de CdS/CdTe, las cuales son una parte fundamental de las celdas solares [1] y en otro tipo de dispositivos.

El CdCO₃ se conoce comercialmente con el nombre de octavita y ha sido comúnmente obtenido y estudiado como precipitado sólido. El CdCO₃ presenta estructura cristalina romboédrica. Los radios iónicos reportados en la literatura

para este compuesto son: Cd²⁺ 92 pm y para CO₃²⁻ 185 pm En fechas recientes se ha obtenido y caracterizado cristales de CdCO₃ en formato de película delgada [2,3,4] con geometría cúbica bien definida, y aristas de aproximadamente 12 μm que se determinaron por la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) [4,5]. Utilizando la técnica de Absorción óptica se le determinó un valor de ancho de banda prohibida E_g = 3.87 eV, y se le ha clasificado como un material aislante con estructura de banda directa. El CdCO₃, deposita indirectamente en formato de película mediante la técnica DBQ al sintetizar CdS, que es un semiconductor. Mediante

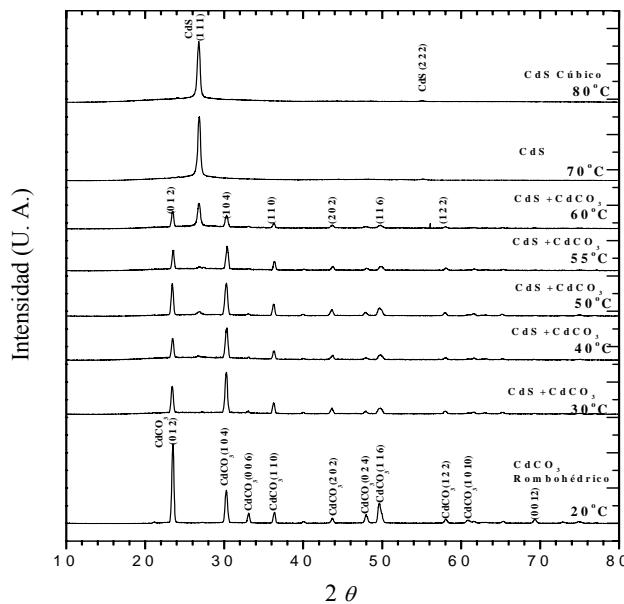


Figura 1 Espectros DRX en la transición $\text{CdS} \rightarrow \text{CdCO}_3$ en el intervalo de temperatura de depósito $80^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}$.

Difracción de Rayos X (DXR), se identifican los picos en las correspondientes posiciones angulares $2\theta = [23.36, 30.22, 36.30, 43.8, 49.90]$; estas posiciones se comparan con el patrón de difracción de RX 42-1342 1997 JCPDS-ICDD International Centre for Diffraction Data y corresponden a CdCO_3 en fase romboédrica.

2. Experimento

Se han reportado las condiciones de síntesis de las películas [4, 5, 6]; con el objetivo de explicar un posible mecanismo de las reacciones que se llevan a cabo, se hace referencia a ellas. Se presentan espectros de DXR que fueron obtenidos con un difractómetro SIEMENS D500, utilizando una línea de cobre K_α , y algunas imágenes obtenidas por Microscopía utilizando un microscopio LEICA DM LS2, ajustado a una cámara digital.

Técnica utilizada: Depósito por Baño Químico

- Temperatura de depósito: $20^\circ\text{C}, 30^\circ\text{C}, 40^\circ\text{C}, 50^\circ\text{C}, 55^\circ\text{C}, 60^\circ\text{C}, 70^\circ\text{C}, 80^\circ\text{C}$; con una incertidumbre de $\pm 2^\circ\text{C}$
- pH inicial básico 8.3
- Velocidad de agitación mecánica: 120 r.p.m.
- Sustratos de vidrio portaobjetos previamente tratados (Dicromato de potasio/HCl).
- Soluciones: $\text{CdCl}_2 0.02\text{M}$ (20 ml), $\text{KOH} 0.5\text{M}$ (50 ml), $\text{NH}_4\text{NO}_3 1.5\text{M}$ (20 ml), $\text{SC}(\text{NH}_2)_2 0.2\text{M}$ (20 ml), preparadas a temperatura ambiente utilizando reactivos grado R. A y agua desionizada de 18.2 $\text{M}\Omega$.

Se mezclan las soluciones de los reactivos en un vaso de precipitados, se introduce el sustrato en la mezcla de

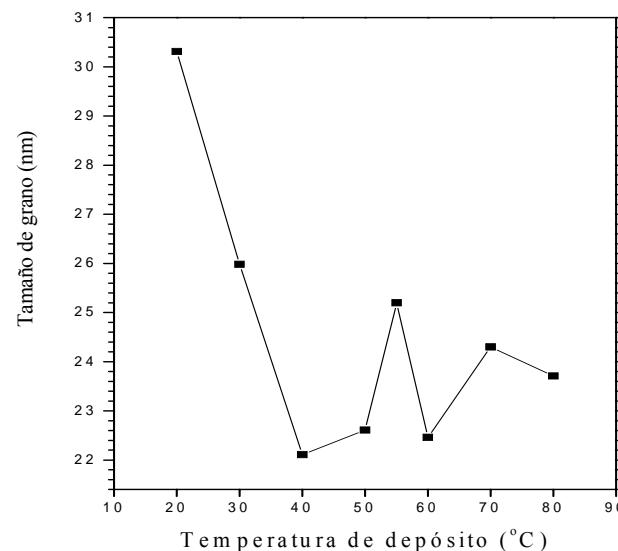


Figura 2. Tamaño de grano (TG) en función de T_d . Se observa el incremento gradual del (TG) con la disminución de T_d , y un valor mínimo de (TG), de 22.2 nm para $T_d = 40^\circ\text{C}$.

reacción, se coloca el vaso en la parrilla de calentamiento a la temperatura establecida y se agita. Después de transcurrido el tiempo se detiene la reacción, se saca el sustrato se enjuaga con agua desionizada y se seca.

3. Resultados

3.1 Difracción de Rayos X y Microscopía óptica

El color de las películas obtenidas cambia de amarillo canario a blanco pasando por amarillo limón y amarillo pálido. Los tiempos de reacción experimentales varían de 40 minutos a 80°C a 148 horas a 20°C .

La Figura 1 muestra los espectros de DRX de las películas depositadas en el intervalo de temperatura de $80^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}$ para observar la transición $\text{CdS} \rightarrow \text{CdCO}_3$. El espectro de la parte superior corresponde a la muestra cuya temperatura de depósito (T_d) es de 80°C y presenta un solo pico localizado en la posición angular $2\theta = [26.68]$; en el espectro de la parte inferior $T_d = 20^\circ\text{C}$, aparecen picos localizados en las posiciones angulares: $2\theta = [23.36, 30.22, 36.30, 43.8, 49.90]$. De acuerdo a PDF de los patrones de referencia DRX 10-0454 y 48-1342, 1997 JCPDS-ICDD, el primer espectro corresponde a CdS en fase cristalina cúbica y el segundo corresponde a CdCO_3 en fase cristalina romboédrica. En los espectros de DRX para el intervalo de $40^\circ\text{C} \leq T_d \leq 60^\circ\text{C}$ se observan picos para CdS y para CdCO_3 , lo cual indica que se depositaron mezclas de ambos compuestos. En el espectro a $T_d = 70^\circ\text{C}$ no aparece ninguna señal para CdCO_3 y en el de $T_d = 30^\circ\text{C}$, desaparece la señal para CdS; probablemente los compuestos estén presentes en cantidades muy pequeñas que no es posible detectarlas por el equipo.

La figura 2 corresponde a una gráfica del Tamaño de Grano (TG) en función de la T_d . En esta gráfica se observa

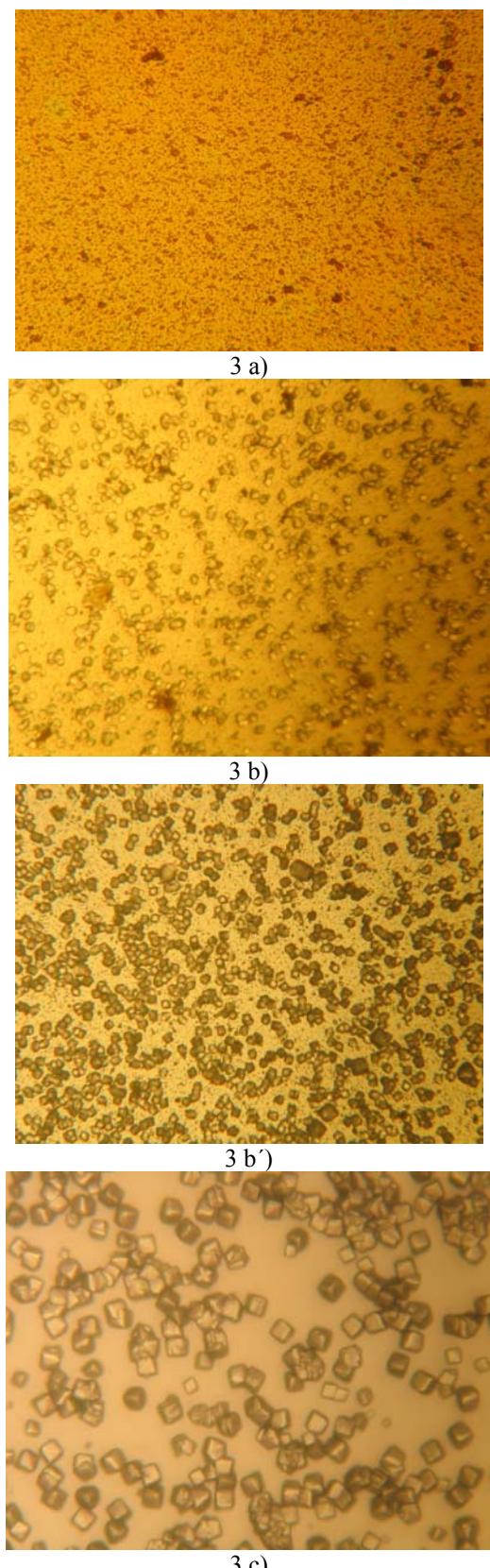


Figura 3. Fotografías obtenidas mediante Microscopía Óptica: 3a) película depositada a 80°C, corresponde a CdS; 3b y 3b') películas depositadas a 60°C y 50°C respectivamente, se observa en ambas fotografías mezclas de CdS y CdCO₃; 3c) película depositada a 20°C, únicamente existen cristales de CdCO₃.

en general, la tendencia a incrementarse el TG con la disminución de T_d, obteniéndose un valor mínimo TG = 22.2 nm en T_d = 60 °C. El comportamiento de la gráfica se asocia con la formación de cristales de CdCO₃ a la par con la formación de CdS, que contaminan al CdS comenzando a T_d = 70 °C y a T_d inferiores, los policristales de CdS incrementan el TG. Un incremento significativo se localiza en 55°C, y se asocia a la transición de CdS → CdCO₃. Un estudio mas profundo de este comportamiento queda abierto para trabajos futuros.

Las fotografías que se presentan se obtuvieron mediante Microscopía Óptica (MO): (3a) corresponde a una película policristalina de CdS depositada a 80°C; (3b) y (3b') son imágenes de películas depositadas a 60°C y 50°C respectivamente, se observa en ambas fotografías mezclas de CdS y CdCO₃; (3c) es la fotografía de una película T_d = 20°C, únicamente existen cristales de CdCO₃. En las fotografías se observa la geometría de los cristales de CdCO₃, el incremento de su tamaño al disminuir la temperatura y por consiguiente la transformación gradual de CdS (semiconductor) → CdCO₃ (dieléctrico).

3.2 Reacciones propuestas en la formación de las películas

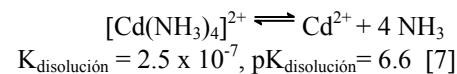
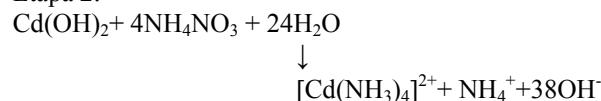
Las reacciones se llevan a cabo en solución a pH básico; en la primera etapa, reacciona cloruro de cadmio (CdCl₂) con hidróxido de potasio (KOH) para obtener hidróxido de cadmio en forma de una suspensión blanca; posteriormente se agrega el nitrato de amonio (NH₄NO₃) que reacciona con hidróxido de cadmio y forma el ion complejo tetramin cadmio (II). En la siguiente etapa (3), la tiourea reacciona con el ion complejo y se obtiene CdS puro, mezcla de CdS + CdCO₃ o bien CdCO₃ puro. Al parecer depende de la temperatura la forma de cómo se hidroliza la tiourea y por consiguiente la formación de los compuestos puros o mezcla de ellos.

A continuación se describen las reacciones propuestas en las 3 etapas

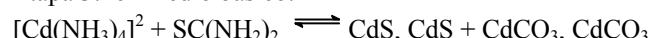
Etapa 1:



Etapa 2:



Etapa 3: en medio básico:

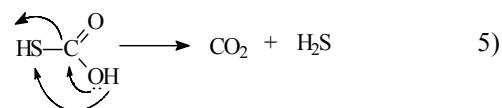
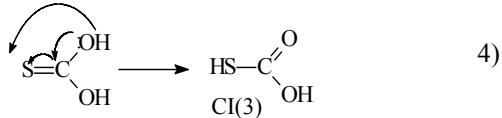
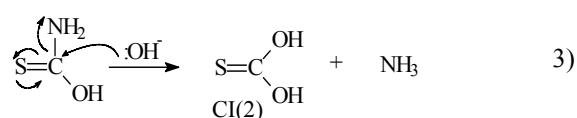
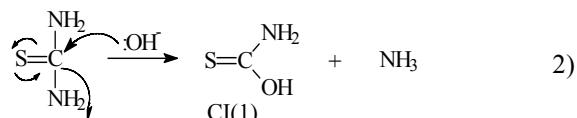


Puesto que las reacciones se llevan a cabo en solución acuosa, se considera el equilibrio de disociación o autoprotólisis del agua: H₃O⁺ ≡ H⁺



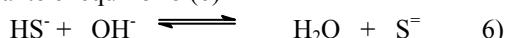
El agua presenta un carácter anfótero, o sea; puede actuar como ácido o como base, en este caso que se tiene un medio básico actúa como una base hidrolizando a la tiourea. Con base a la temperatura de la reacción se proponen 3 variantes para la etapa 3:

VARIANTE A: CdS , $T_d = 80^\circ C$. La reacción global de la hidrólisis de la tiourea se expresa en (1) y en (2), (3), (4) y (5) se presenta el mecanismo [7,8].



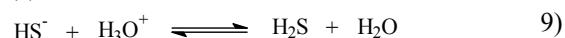
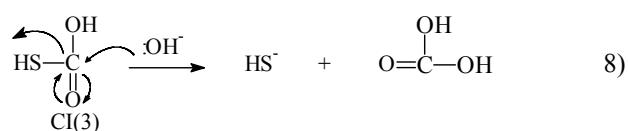
CI(1), CI(2), CI(3)=compuestos intermediarios propuestos

Como se observa, después de formarse el compuesto intermediario CI(2) al reaccionar dos moléculas de agua con la tiourea, se llevan a cabo rearreglos moleculares internos (4) y (5) para obtener H_2S . Se generan: CO_2 , NH_3 y H_2S ; el CO_2 se desprende al ambiente, el NH_3 puede desprenderse al ambiente o bien permanecer en la reacción para mantener el pH básico y el H_2S a un $pH \geq 8$ existe en solución como HS^- a partir del cual se obtienen los iones sulfuro mediante el equilibrio (6)

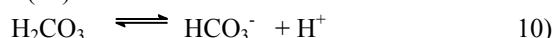


Los iones S^- reaccionan con los iones Cd^{2+} procedentes del ion complejo $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ para formar CdS . La fotografía (3a) en la figura 3 corresponde a una película depositada a $80^\circ C$.

VARIANTE B: $CdS + CdCO_3$, $40^\circ C \leq T_d \leq 60^\circ C$. La reacción global de hidrólisis de la tiourea también puede proceder con base a la reacción (7). El compuesto intermediario CI(3) propuesto en la variante (A) reacciona con otra molécula de agua para formar H_2CO_3 , como se expresa en (8) y el HS^- formará H_2S con base al equilibrio (9), o bien se generarán los iones S^- con base al equilibrio (6) y los iones carbonato se formarán de acuerdo a los equilibrios (10) y (11), que se presentan posteriormente.



La primera ionización del ácido carbónico se expresa de acuerdo a (10):



El ion bicarbonato, HCO_3^- puede ceder o aceptar protones por reacción con bases o ácidos; en medio básico se obtiene la reacción:



En el intervalo $40^\circ C \leq T_d \leq 60^\circ C$, a mayor temperatura mayor concentración de CdS y menor concentración de $CdCO_3$ y viceversa. Las fotografías (3b) y (3b') corresponden a películas obtenidas a $60^\circ C$ y $50^\circ C$ respectivamente.

VARIANTE C: $CdCO_3$, $T_d = 20^\circ C$. La hidrólisis de la tiourea puede llevarse a cabo de acuerdo a (1) y (7), pero si solo se tiene $CdCO_3$ puede ser por lo siguiente: Al disminuir la temperatura, la solubilidad de H_2S y de CO_2 tiende a aumentar. El CO_2 que proviene de la hidrólisis ya no se desprende a la atmósfera sino que se solubiliza para obtener H_2CO_3 , o bien; de la hidrólisis de la tiourea se obtiene al mismo tiempo H_2CO_3 y H_2S ; y puesto que el ácido carbónico es más fuerte que el H_2S , ocurre solo la ionización del H_2CO_3 incrementándose drásticamente la concentración de CO_3^{2-} con base a (11). El H_2CO_3 proviene también de la disolución del CO_2 del ambiente. La fotografía (3d) corresponde a una película depositada a $20^\circ C$ y se observa sólo cristales de $CdCO_3$ de mayor tamaño que para T_d de $50^\circ C$ y $60^\circ C$.

3.3 Justificación de las reacciones

a. Energía enlace. En general la reacción de hidrólisis ácida o básica de una sustancia se favorece al aumentar la temperatura [7]. En la VARIANTE A se observa que a $T = 80^\circ C$ la hidrólisis de la tiourea se lleva a cabo sólo con dos moléculas de agua por cada una de tiourea, lográndose romper el enlace $S=C$, $E = 477 \text{ kJ/mol}$ que es el de mayor energía; aunque no es fácil cuantificar la energía suministrada a la reacción por los resultados se deduce que dicha energía fue suficiente. En la tabla No. 1, se presenta la energía promedio de los enlaces presentes en las sustancias involucrados en la hidrólisis [9].

Tabla 1. Energía de enlace promedio.

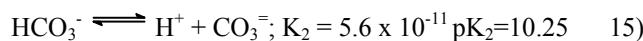
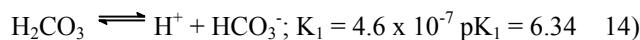
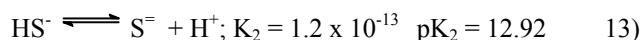
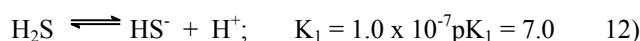
Tipo de enlace	E enlace prom. (kJmol ⁻¹)
C=S	477
C-S	255
C-N	276
O-H	460
C-O	351
H-S	368
N-H	393

b) Solubilidad de los gases: En el intervalo de temperatura considerado $20^\circ\text{C} \leq T_d \leq 80^\circ\text{C}$, la solubilidad del H_2S es mayor que la del CO_2 ; y al disminuir la temperatura aumenta la solubilidad de ambos gases, esto se observa en la Tabla No. 2 [10]. Si en la película existe una mezcla de CdS y CdCO_3 o CdCO_3 puro indica que además del H_2S se tiene H_2CO_3 que se forma por hidrólisis de la tiourea o por disolución de CO_2 que procede de la hidrólisis de la tiourea y del ambiente. A $T = 80^\circ\text{C}$, se justifica la formación de CdS ya que la solubilidad de los gases disminuye; solo se presentará el equilibrio (6) que se desplaza hacia la formación de los iones S^- y deposita CdS .

Tabla 2. Coeficientes de solubilidad del H_2S y CO_2 en agua a diferentes temperaturas [10].

T °C	βCO_2	$\beta\text{H}_2\text{S}$	$\beta\text{H}_2\text{S}/\beta\text{CO}_2$
0	1.71	4.67	2.73
20	0.878	2.58	2.94
40	0.530	1.66	3.13
60	0.350	1.19	3.31

c) Fuerza de los ácidos: Se presentan las constantes de ionización (o de acidez) de los ácidos: H_2S y H_2CO_3 , que son ionógenos débiles [7] (equilibrios 12-15).

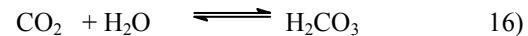


La fuerza del ácido es proporcional a sus constantes de ionización o bien a mayor $\text{p}K$ menor fuerza del ácido, el H_2CO_3 es más fuerte que el H_2S . Aunque a $40^\circ\text{C} \leq T_d \leq 60^\circ\text{C}$ ambos ácidos estén en solución en su forma iónica; HCO_3^- y HS^- , a menor T_d mayor concentración de HCO_3^- y por consiguiente la concentración de CO_3^{2-} aumenta. No existe ninguna relación entre la solubilidad y el grado de ionización de los ácidos.

d) pH. Con base a nuestro objetivo que en principio fue depositar películas delgadas de CdS por Baño Químico; el depósito por este método se favorece a pH básico. A un pH

≥ 8 , se hidroliza la tiourea formándose HCO_3^- y/o HS^- y por consiguiente iones S^- y/o CO_3^{2-}

e) Medio ambiente. El CO_2 del ambiente se disuelve en el agua para formar H_2CO_3 mediante (16) que origina el equilibrio (17).



El H_2CO_3 que procede tanto de la hidrólisis de la tiourea como de la disolución del CO_2 en agua da lugar al ion HCO_3^- como se ha descrito en (10) y (17).

Este comportamiento químico explica porque el agua, que normalmente es neutra $\text{pH} = 7$, tiene un pH ácido de aproximadamente 5.5 cuando ha sido expuesta al aire. En el aire existen otros gases: nitrógeno, oxígeno, argón, hidrógeno, etc; en mayor concentración que el CO_2 o ligeramente menor, pero su solubilidad en el agua es despreciable. Se reportan coeficiente de absorción $\beta = 4.89 \times 10^{-2} - 1.02 \times 10^{-2}$ para oxígeno y $\beta = 2.15 \times 10^{-2} - 1.6 \times 10^{-2}$ para hidrógeno, en el intervalo de $T = 0^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ y a una atmósfera de presión [10]. Debido a las actividades humanas, la cantidad de CO_2 liberada a la atmósfera se ha incrementado enormemente durante los últimos 150 años. Se supone que la mayor cantidad de H_2CO_3 proviene de la descomposición hidrolítica de la tiourea aunque no se puede cuantificar, pero no se puede despreciar el CO_2 del ambiente pues a menor T_d el tiempo de reacción es mayor y la solubilidad del CO_2 aumenta. A $T = 20^\circ\text{C}$ el tiempo de depósito es de 148 horas.

4. Conclusiones

La temperatura de depósito (T_d) es uno de los factores más importantes en la síntesis del material semiconductor CdS por este método. El tamaño de los cristales y la cantidad de CdCO_3 , se incrementa al disminuir la temperatura de reacción. El pH básico desplaza el equilibrio hacia la formación del ion complejo $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ y favorece la reacción con los iones S^- o CO_3^{2-} . El medio ambiente contribuye a la formación del CdCO_3 .

Referencias

- [1] A. Luque. "Solar Cells and Optics for Photovoltaics Concentration". España, Taylor and Francis, (1989).
- [2] J. Onofre Polvo, Tesis de. Licenciatura en Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, "Degradación del $\text{CdS} - \text{CdCO}_3$ por Influencia de la Temperatura de Deposición mediante la Técnica DBQ" (2002).
- [3] Transition from CdS to CdCO_3 by deposition temperature influence. Superficies y Vacío 15, 19 (2002).

- [4] O. Portillo Moreno, H. Lima Lima, R. Lozada Morales, R. Palomino Merino, O. Zelaya Ángel Journal of Materials Science **40**, 4489 (2005).
- [5] L. Martínez, G. Martínez, G. Torres Delgado, O. Guzmán, P del ángel, O. Zelaya Ángel and R. Lozada Morales. J. Mater. Sci. Mater. Elec. **8** 399 (1997).
- [6] O. Zelaya Ángel, J. J. Alvarado Gil, R. Lozada Morales, H. Vargas and A. Ferreira Da Silva, Appl. Phys. Lett **64** 291 (1994).
- [7] Gilbert H. Ayres. Análisis Químico Cuantitativo. México, Harla, S. A. de C.V. Harper & Row Latinoamericana, (1970).
- [8] Wade, L. G. Química Orgánica, España, Prentice Hall Hispanoamericana, (2004).
- [9] Raymond Chang. Fisicoquímica con aplicaciones a sistemas biológicos, (México, CECSA, (1987).
- [10] Y. Guerasimov, et al. Curso de química física T.I URSS. MIR, (1971).