

Efecto de la concentración del ligante citrato ($C_6H_5O_7^{3-}$) en la adherencia de películas de CdS obtenidas por depósito en solución química sobre sustratos de vidrio utilizando el sistema $CdCl_2-Na_3C_6H_5O_7-NaOH-SC(NH_2)_2$

Effect of the citrate ligand ($C_6H_5O_7^{3-}$) concentration on the adhesion of CdS films obtained by chemical solution deposition on glass substrates using the $CdCl_2-Na_3C_6H_5O_7-NaOH-SC(NH_2)_2$ system

Rosas-Domínguez, C.J.,^{1,2} Escalante-Bujanda, M.A.,^{1,3} Sandoval-Sánchez, R.I.,^{1,3}
Vargas-Durazo, J.T.,⁴ Corona-Martínez, D.O.,⁴ García-Valenzuela, J.A.^{1,3,4*}

¹ Laboratorio de Investigaciones y Desarrollos Aplicados (LIDERA), Departamento de Ciencias Químico-Biológicas (DCQB), Universidad de Sonora (UniSon), Hermosillo, Sonora, Mexico.

² Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM), Universidad de Sonora (UniSon), Hermosillo, Sonora, Mexico.

³ SMARTER-Lab Nucleus for Research & Divulcation A.C., Hermosillo, Sonora, Mexico.

⁴ Departamento de Ciencias Químico-Biológicas (DCQB), Universidad de Sonora (UniSon), Hermosillo, Sonora, Mexico.

*Corresponding Author: jorgealberto.garcia@unison.mx

Recibido: 25 de Febrero de 2025

Aceptado: 15 de Mayo de 2025

Resumen

La síntesis de películas de sulfuro de cadmio por depósito en disolución química produce residuos tóxicos de cadmio. Por ello, se busca disminuir la concentración de la sal de cadmio utilizada en la reacción. El problema es que una disminución de la concentración de iones cadmio tiene como resultado películas que no se adhieren a los sustratos de vidrio que carecen de impurezas de átomos “activos”. Como solución, aquí se presenta una formulación química sencilla que mantiene una baja concentración de iones cadmio pero que sí permite la adherencia sobre sustratos de vidrio sin impurezas. La vía para lograrlo, y que se demuestra en este trabajo, es la modulación de la concentración del resto de los reactantes, particularmente, de la concentración del ligante (en este caso, citrato), cuya disminución permite el uso de una concentración más baja de sal de cadmio, dando lugar a películas adherentes; el efecto de la disminución del citrato es que la concentración disponible de iones cadmio, que favorece la adherencia de las películas, se eleva sin la necesidad de añadir más sal de cadmio a la disolución de reacción. Así, a continuación se presenta un estudio sistemático del efecto de la disminución de citrato hasta obtener formulaciones con la mínima concentración de ligante que produzca películas de sulfuro de cadmio suficientemente gruesas y adherentes. Para comprender bien la adherencia, en la introducción se explican los tres factores que determinan este resultado: reactividad del sustrato (sensibilización de la superficie), concentración de iones cadmio y temperatura.

Palabras clave: Adherencia; Películas delgadas; Sulfuro de cadmio; Depósito en solución química; Citrato de sodio.

Abstract

The synthesis of cadmium sulfide films by chemical solution deposition produces toxic cadmium waste. Thus, it is important to decrease the concentration of cadmium salt used in the reaction. The problem is that a decrease in cadmium ions concentration results in films that do not adhere to the glass substrates that are free of “active” atoms. As a solution, a simple chemical formulation is presented here that employs a low concentration of cadmium ions but still permits adhesion to impurity-free glass substrates. The way to achieve it, and which is demonstrated in this work, is the modulation of the concentration of the rest of the reagents, particularly the ligand concentration (in this case, citrate), whose decrease allows the use of a lower concentration of cadmium salt, resulting in adherent films; the effect of decreasing the citrate concentration is to increase the concentration of available cadmium ions, which promotes the adhesion of the films, without adding more cadmium salt to the reaction solution. In this way, a systematic study of the effect of decreasing the citrate concentration until obtaining formulations that use the minimum ligand concentration that produces sufficiently thick and adherent cadmium sulfide films is presented below. To understand adhesion, the three factors that determine adhesion are explained in the introduction: substrate reactivity (surface sensitization), cadmium ions concentration, and temperature.

Keywords: Adhesion; Thin films; Cadmium sulfide; Chemical solution deposition; Sodium citrate.

INTRODUCCIÓN

El sulfuro de cadmio (CdS) es un material semiconductor muy utilizado en diferentes dispositivos optoelectrónicos de gran interés tecnológico (Ashok et al., 2020). Una de las maneras más versátiles y accesibles de obtenerlo como película delgada es la técnica de depósito en disolución química. Sin embargo, aunque esta técnica es fácil y económica, hay que tomar en cuenta que las sales de cadmio que se emplean en ella son tóxicas (Rafati Rahimzadeh et al., 2017), por lo que es recomendable la utilización de una concentración mínima de iones cadmio en la síntesis del CdS.

En la carrera por el diseño de formulaciones menos contaminantes para la síntesis de CdS por depósito en disolución química, la formulación reportada por Ortuño-López y colaboradores en el año 2004 (2004a) destaca por utilizar una concentración baja (6 mM) de cloruro de cadmio (CdCl_2), que es la mitad de la concentración que ellos utilizaban en sus investigaciones anteriores (Ortuño-López et al., 2003); además, utilizaron citrato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$), a partir de citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), como ligante en vez de amoníaco, éste último asociado con contaminación ambiental (Ortuño-López et al., 2004a) (como muchos otros, utilizaron hidróxido de potasio (KOH) y tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) como fuente de iones OH^- y de azufre, respectivamente). Estos cambios hicieron de esta formulación química un ejemplo que fue replicado por otros grupos de investigación en México y Estados Unidos (Arreola-Jardón et al., 2010; Hernández-Borja et al., 2011; Mazón-Montijo et al., 2007; Mazón-Montijo et al., 2010; Mejía et al., 2011; Ochoa-Landín et al., 2009; Ochoa-Landín et al., 2010; Ortuño-López et al., 2004b; Salas-Villasenor et al., 2010; Salas-Villasenor et al., 2012; Sandoval-Paz et al., 2007; Sandoval-Paz y Ramírez-Bon, 2009a; Sandoval-Paz y Ramírez-Bon, 2009b; Sandoval-Paz y Ramírez-Bon, 2011; Sotelo-Lerma et al., 2009; Vorobiev et al., 2012).

Además, esta formulación tenía la ventaja de que el CdS sintetizado se adhería sólo a sustratos sensibilizados con átomos “activos”, tal como el estaño, un claro ejemplo que se incorpora de manera natural sólo a una cara (con la que tuvo contacto el estaño fundido) de los vidrios

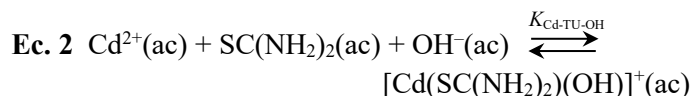
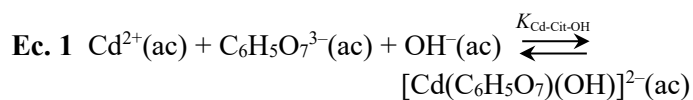
fabricados mediante el método de flotación (vidrios flotados), conocido como método de Pilkington (1959; 1969). De esta manera, el CdS no se depositaba en sustratos que no tuvieran dicha sensibilización, tal como la otra cara del vidrio flotado (la cara expuesta al aire durante su fabricación) o el vaso de precipitados de vidrio Pyrex® donde se lleva a cabo la reacción. Esto trajo como ventaja que no fuera necesario limpiar con ácido clorhídrico el otro lado del portaobjetos usado como sustrato ni el vaso de precipitados, ya que no tenían material adherido. La única desventaja es que no se podían utilizar obleas de silicio como sustratos, ya que estos, al estar compuestos sólo de silicio y óxido de silicio en su superficie expuesta al aire, no están sensibilizados con átomos “activos”.

Sin embargo, esta ventaja desapareció cuando las industrias productoras de láminas de vidrio empezaron a buscar uniformidad en sus productos, esto es, que ambas caras de una hoja de vidrio tengan las mismas características físicas y químicas. Con esto, los portaobjetos de vidrio “contaminados” con estaño dejaron de introducirse en el mercado y, por tanto, la formulación diseñada por Ortuño-López y colaboradores en 2004 (2004a) dejó de ser funcional, ya que las películas de CdS depositadas siguiendo dicha formulación ya no se adhieren a ninguna de las caras de los portaobjetos de vidrio obtenidos en el mercado actual. La única manera de lograr la adherencia de las películas de CdS es regresando la concentración del CdCl_2 al doble (12 mM), tal como se hacía en la formulación de Ortuño-López y colaboradores reportada por ellos anteriormente (Ortuño-López et al., 2003). Así, se volvió al punto de partida.

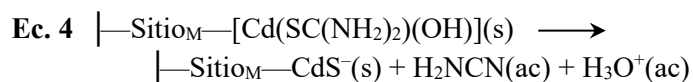
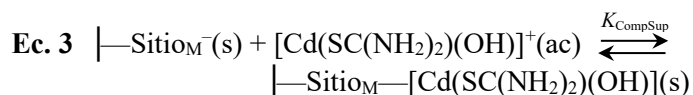
La explicación de las observaciones en la adherencia de las películas de CdS fue dada por García-Valenzuela y colaboradores hasta el año 2019 (2019), donde explicaron que ésta se ve afectada por los siguientes factores: (1) la reactividad y concentración de los sitios activos de la superficie del sustrato, expresados como —Sitiom (que en medio alcalino generalmente poseerán carga negativa, expresados como —Sitiom^-), donde la reactividad depende del metal o metaloide que compone a dicho sitios, siendo los más comunes el silicio, de baja

“actividad”, y el estaño, de alta “actividad”; (2) la concentración de iones disponibles de Cd^{2+} para formar con la $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ y el hidróxido el complejo soluble $[\text{Cd}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)(\text{OH})]^+$, que tendrá afinidad por el sitio activo con carga negativa de la superficie del sustrato, $|\text{—SitiO}_M^-$, formando así el complejo de superficie $|\text{—SitiO}_M^-[\text{Cd}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)(\text{OH})]$; y, finalmente, (3) la temperatura de la reacción, que afecta directamente la constante de equilibrio para la formación del complejo de superficie $|\text{—SitiO}_M^-[\text{Cd}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)(\text{OH})]$. Para la explicación de la adherencia se consideran los siguientes grupos de reacciones:

(a) Equilibrios de formación de complejos solubles:



(b) Equilibrios de formación de complejos de superficie y CdS:



En esta secuencia de reacciones, la Ecuación 1 se refiere a la formación del complejo soluble $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{OH})]^{2-}$, que mantiene baja y regulada la concentración de iones Cd^{2+} libres (para que no reaccionen de manera inmediata en la formación de CdS como precipitado, sino que la reacción sea lenta y gradual). La Ecuación 2 se refiere a la formación del complejo soluble $[\text{Cd}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)(\text{OH})]^+$, que es el precursor de la película de CdS, una vez que reacciona con el sitio $|\text{—SitiO}_M^-$ de la superficie del vidrio para formar el complejo de superficie $|\text{—SitiO}_M^-[\text{Cd}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)(\text{OH})]$, de acuerdo al equilibrio expresado en la Ecuación 3. Finalmente, la formación de una molécula de CdS unida químicamente a la superficie del sustrato, $|\text{—SitiO}_M^- \text{CdS}^-$, se expresa en la Ecuación 4. Con estas ecuaciones, es fácil señalar que cualquier efecto que favorezca la formación del complejo

de superficie $|\text{—SitiO}_M^-[\text{Cd}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)(\text{OH})]$ favorecerá la formación de $|\text{—SitiO}_M^- \text{CdS}^-$, es decir, de uniones químicas de la película de CdS con el sustrato mediante la formación de moléculas de CdS unidas químicamente a la superficie del vidrio, y, con esto, se ve favorecida la adherencia de la película a dicho sustrato. Así, la adherencia se ve favorecida por (1) una mayor concentración de sitios $|\text{—SitiO}_M^-$ donde el metal sea más reactivo que el silicio, (2) una mayor concentración de iones Cd^{2+} que estén disponibles para formar el complejo soluble $[\text{Cd}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)(\text{OH})]^+$, y (3) la disminución de la temperatura, que incrementa la constante de equilibrio de la Ecuación 3.

Para el caso de los sitios más reactivos que los de silicio, se han propuesto procedimientos para sensibilizar con átomos de estaño (Cabrera-German et al., 2019; Grozdanov, 1994a; Grozdanov, 1994b; Lundin y Kitaev, 1965a; Lundin y Kitaev, 1965b; Lundin y Kitaev 1967) o para incorporar *in situ* iones aluminato ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) (García-Valenzuela et al., 2022) en la superficie de los sustratos de vidrio actualmente disponibles en el mercado, lo cual constituye un paso extra previo a la reacción de depósito, en el primer caso, y la preparación de más reactantes involucrados en la reacción, en el segundo, lo cual incrementa el costo del proceso de depósito y genera más residuos químicos. La disminución de la temperatura, por otro lado, hace que las reacciones para la obtención de las películas tengan que durar horas en lugar de minutos. Por tanto, los grupos de investigación prefieren elevar la concentración de la sal de cadmio añadiendo más CdCl_2 a la disolución de reacción como solución al problema de la adherencia (García-Valenzuela et al., 2019), lo cual trae consigo el problema del incremento de la peligrosidad de los residuos.

Sin embargo, dado que es la baja concentración de iones Cd^{2+} disponibles para formar complejos con la $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ y el hidróxido en la disolución de reacción y en la superficie del sustrato, en principio, lo que da lugar a la mala adherencia de las películas depositadas de CdS, la cual es regulada mediante la adición de $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ como ligante (Ecuación 1), entonces, en lugar de aumentar la cantidad de CdCl_2 añadiendo más de este compuesto al sistema de reacción, es posible lograr el mismo efecto mediante la disminución de la concentración del ligante $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$. Así, la disminución del $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ desplazaría la

Ecuación 1 hacia la izquierda, lo que aumentaría la concentración de iones Cd^{2+} disponibles, por el principio de Le Châtelier. Una mayor disponibilidad de iones Cd^{2+} daría lugar a un incremento en la concentración del complejo soluble $[\text{Cd}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)(\text{OH})]^+$ y, con ello, de $|\text{—Sitiom—}[\text{Cd}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)(\text{OH})]$ y, por ende, de $|\text{—Sitiom—CdS}^-$, con lo que se obtendrían películas de CdS adherentes a los portaobjetos de vidrio no sensibilizados del mercado actual. Es precisamente este efecto en la mejora de la adherencia lo que se demuestra en el presente trabajo. De esta manera, aquí se presentan los resultados del estudio del efecto que tiene la disminución sistemática de la concentración del $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (como fuente del ion $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$), manteniendo la concentración de CdCl_2 en 6 mM, sobre la adherencia de las películas de CdS resultantes depositadas sobre portaobjetos de vidrio Corning® de lotes comerciales actuales (no contaminados con metales “activos”). Cabe señalar, además, que con la disminución de la concentración de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ se ahorra en el consumo de los reactivos utilizados en la reacción para el depósito de las películas de CdS.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los siguientes reactivos fueron utilizados para la síntesis de las películas de CdS: CdCl_2 (marca Fermont, 99.9% ensayo), $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (marca Fermont, 99.9% ensayo), hidróxido de sodio (NaOH, marca Fermont, 97.3% ensayo) y $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (marca Productos Químicos Monterrey, 99.9% ensayo). Los sustratos utilizados fueron portaobjetos de vidrio de la marca Corning® de lotes nuevos (sin estaño), con dimensiones de $75 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$. Poco antes de ser utilizados, estos se lavaron con agua corriente y detergente líquido para platos, y se enjuagaron con abundante agua corriente y posteriormente con agua destilada. Finalmente, los sustratos de vidrio se secaron con una secadora de cabello.

Las películas de CdS fueron obtenidas mediante la técnica de depósito en disolución química. Se partió de la formulación química descrita en la Tabla 1, que es una modificación de la formulación de Ortuño-López y colaboradores de 2004 (2004a) que fue reportada por García-Valenzuela y colaboradores en 2013 (2013), que será etiquetada como Formulación Original (sólo para efectos del presente estudio, ya que, estrictamente

hablando, la formulación original es aquella reportada por Ortuño-López y colaboradores en 2004). Esta modificación consiste en la eliminación de la pequeña cantidad de búfer que se solía añadir a la disolución de reacción y la utilización de NaOH en lugar de KOH como fuente de iones hidróxido, con la que se obtuvieron los mismos resultados que Ortuño-López y colaboradores. De la misma manera, esta Formulación Original da películas de CdS que no se adhieren a los sustratos de vidrios no sensibilizados (García-Valenzuela et al., 2019).

La formulación anterior está diseñada para producir 100 mL de disolución de reacción con una concentración inicial de CdCl_2 6 mM, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 100 mM, NaOH 15 mM y $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 50 mM. La temperatura de depósito utilizada fue de 70 °C y el tiempo de reacción se fijó en 15 min. Para el estudio del efecto de la concentración de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, se disminuyó en intervalos de 2 mL el volumen de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.50 M usando en la Formulación Original, sustituyéndolos sucesivamente con 2 mL de agua para mantener el volumen final de 100 mL. Así, los volúmenes de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.50 M usados fueron 20, 18, 16, 14, 12, 10, 8, 6, 4, 2 y 0 mL, que dan concentraciones finales de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10 y 0 mM, respectivamente.

El equipo utilizado para el depósito consiste básicamente en un baño de agua con temperatura controlada, un vaso de precipitados de vidrio que contiene la disolución de reacción y los sustratos sumergidos verticalmente en ella. Este equipo es muy sencillo y fácil de armar en cualquier laboratorio de química.

Para comenzar con el procedimiento para el depósito de las películas, en el vaso de precipitados (de 100 mL) se adicionan secuencialmente y en ese orden los

Tabla 1. Detalles de la formulación química reportada por García-Valenzuela y colaboradores en 2013 (2013), etiquetada aquí como Formulación Original.

Disolución de reactante o diluyente	Volumen (mL)
CdCl_2 0.05 M	12
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.50 M	20
NaOH 0.50 M	3
$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0.50 M	10
Agua destilada	55

volúmenes indicados en la Tabla 1 de las disoluciones de la fuente de iones Cd^{2+} (CdCl_2), del agente quelante ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, cuya cantidad se variará), de la fuente de azufre ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), de la fuente de iones OH^- (NaOH) y, finalmente, el volumen necesario de agua para llevar la disolución a 100 mL. Después, se coloca dentro de la disolución de reacción un sustrato de vidrio limpio y seco. Inmediatamente después, el vaso conteniendo la disolución de reacción y el sustrato de vidrio se introduce en el baño de agua a una temperatura controlada de 70 °C. Transcurridos 15 min de reacción, el sustrato es retirado de la disolución de reacción, luego enjuagado con agua destilada, y en seguida se le pasa un algodón húmedo sobre ambas superficies del vidrio con el propósito de retirar el material no adherido. Por último, la muestra se vuelve a enjuagar con abundante agua destilada y se deja secar al aire.

En el depósito de películas delgadas en disolución química, se entiende que una película adherente es aquella que no se desprende del sustrato ni durante ni después del depósito. La adherencia es muy fácil de observar, ya que al retirar el sustrato de la disolución de reacción, una vez que el tiempo de depósito ha concluido, este debe ser limpiado con agua destilada y con un algodón húmedo para retirar las partículas polvosas que generalmente se posan sobre la superficie del vidrio. Una película con mala adherencia se desprende inmediatamente ya sea con el chorro de agua destilada o con el algodón húmedo. Por lo tanto, en este trabajo, a todas las películas de CdS recién depositadas se les aplicó un tratamiento de limpieza con agua destilada y algodón húmedo, para evaluar así la adherencia de estas películas al portaobjetos de vidrio

empleado como sustrato, y se presenta una fotografía como evidencia del resultado. Adicionalmente, a todas las películas que resultaron adheridas se les midió el grosor por perfilometría utilizando un perfilómetro Tencor Alpha Step 100; para ello, se trazó un surco en la película con ácido clorhídrico diluido con el uso de una punta de madera, creando así un escalón donde la superficie del sustrato de vidrio es la base y la parte más alta de la película es la parte superior del escalón.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 es una fotografía de las películas resultantes de la variación de la cantidad de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.50 M utilizado en la disolución de reacción, desde 20 hasta 0 mL, mientras se mantienen invariables los volúmenes del resto de los reactantes. En la figura se aprecia claramente que no hay película de CdS sobre el sustrato de vidrio cuando ésta es depositada con 20 mL de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.50 M (que da una concentración final de 100 mM), que corresponde a la concentración original (Formulación Original, Tabla 1), ya que ésta se despega del sustrato tal como se mencionó en la introducción del presente artículo. Lo mismo sucede cuando se usan 18 mL de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.50 M (que da una concentración final de 90 mM). Sin embargo, la película parece tener cierta adherencia, aunque no completa, cuando se utilizan 16 y 14 mL de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.50 M (que dan concentraciones de 80 y 70 mM, respectivamente), teniendo una adherencia muy buena cuando se utilizan 12, 10, 8 y 6 mL de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.50 M (que dan concentraciones de 60, 50, 40

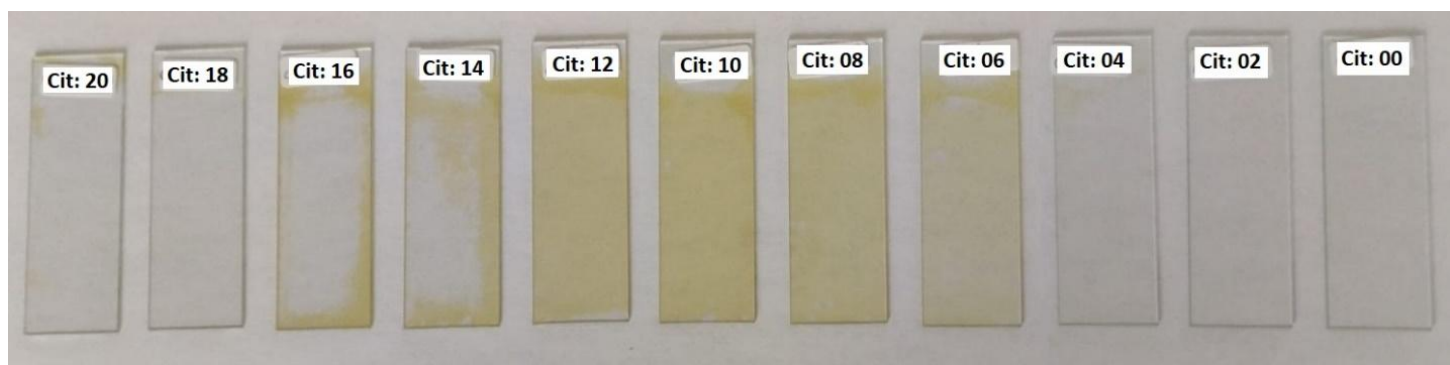


Figura 1. Fotografía de las películas de CdS obtenidas con diferentes volúmenes de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.50 M, desde 20 hasta 0 mL. Se utilizaron 12 mL de CdCl_2 0.05 M, 3 mL de NaOH 0.50 M, 10 mL de $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0.50 M y la cantidad de agua destilada necesaria para llevar la disolución de reacción hasta un volumen final de 100 mL.

y 30 mM, respectivamente). Estos resultados comprueban la hipótesis de que la disminución de la concentración del ligante $C_6H_5O_7^{3-}$, que forma un complejo soluble con el Cd^{2+} para mantener su concentración libre en un nivel bajo y controlado (Ecuación 1), permite una excelente adherencia de la película de CdS depositada sin la necesidad de añadir más $CdCl_2$ al sistema de reacción. Todo esto mediante la formación de una mayor cantidad del complejo de superficie $[-SitiO_M-[Cd(SC(NH_2)_2)(OH)]]$, dando lugar posteriormente a la formación de un mayor número de moléculas de CdS unidas químicamente a los sitios de la superficie del vidrio ($[-SitiO_M-CdS^-]$).

Como se muestra en la Figura 1, la disminución de la concentración de $Na_3C_6H_5O_7$ permite la formación de películas de CdS adherentes al sustrato de vidrio no flotado. Sin embargo, esto ocurre hasta cierto punto, ya que la utilización de 4, 2 y 0 mL de $Na_3C_6H_5O_7$ 0.50 M (que dan concentraciones de 20, 10 y 0 mM, respectivamente) dan lugar a una preferencia en la precipitación del CdS en la disolución de reacción, con poca o nula formación de película sobre la superficie del sustrato. Por tanto, se concluye que los volúmenes de 12, 10, 8 y 6 mL de $Na_3C_6H_5O_7$ 0.50 M pueden ser utilizados para la síntesis de películas de CdS adherentes sobre sustratos de vidrio libres de estaño. Los espesores de estas películas adherentes depositadas utilizando 12, 10, 8 y 6 mL de $Na_3C_6H_5O_7$ 0.50 M fueron 61, 65, 56 y 37 nm, respectivamente. Ahora bien, tras una inspección detallada de estas películas, se observó que la película más homogénea es aquella sintetizada con 10 mL de $Na_3C_6H_5O_7$ 0.50 M, siendo ésta superior en calidad que las otras tres, además de ser la de mayor espesor (65 nm); la formulación correspondiente a este volumen de $Na_3C_6H_5O_7$ 0.50 M se expresa en la Tabla 2, a la cual se le denominará en este trabajo como Formulación Optimizada. Con esto, se logró el objetivo del presente trabajo, que es obtener películas de CdS adherentes a sustratos de vidrio no sensibilizados con átomos “activos” mediante la disminución de la concentración de $Na_3C_6H_5O_7$.

Ahora bien, al tomar en cuenta que el uso de una menor cantidad de reactivos, especialmente de $CdCl_2$, que es tóxico, es importante en el diseño de las formulaciones químicas para la síntesis de películas por la técnica de depósito en disolución química, se realizaron varios

Tabla 2. Detalles de la Formulación Optimizada.

Disolución de reactante o diluyente	Volumen (mL)
$CdCl_2$ 0.05 M	12
$Na_3C_6H_5O_7$ 0.50 M	10
NaOH 0.50 M	3
$SC(NH_2)_2$ 0.50 M	10
Agua destilada	65

experimentos adicionales con la disminución sistemática de la cantidad de $CdCl_2$ 0.05 M, utilizándose ahora 10 mL (que dan una concentración de 5 mM) en lugar de los 12 mL de la Formulación Original (que dan una concentración de 6 mM). En el caso del $Na_3C_6H_5O_7$ 0.50 M, se fijó como máximo para este estudio el volumen de 10 mL (que da una concentración de 50 mM), que es el volumen con el que mejores resultados se obtuvieron, y se estudiaron además tres volúmenes menores a esa cantidad: 8, 6 y 4 mL (que dan concentraciones de 40, 30 y 20 mM). La fotografía de las películas resultantes se presenta en la Figura 2, donde también se muestran las películas sintetizadas con 12 mL de $CdCl_2$, para realizar una mejor

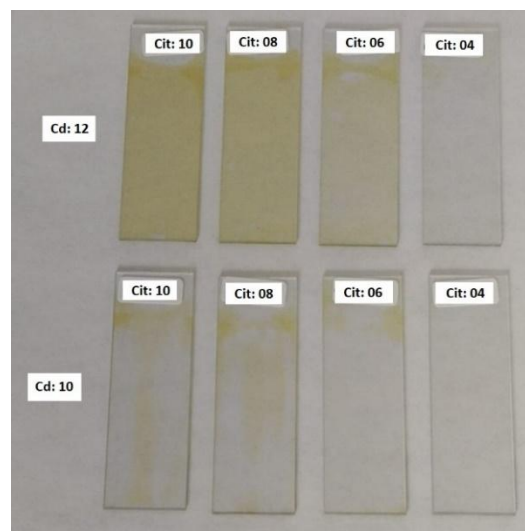


Figura 2. Fotografía de las películas de CdS obtenidas con diferentes volúmenes de $Na_3C_6H_5O_7$ 0.50 M utilizando 10 mL de $CdCl_2$ 0.05 M en lugar de 12 mL. Se utilizaron 3 mL de NaOH 0.50 M, 10 mL de $SC(NH_2)_2$ 0.50 M y la cantidad de agua destilada necesaria para llevar la disolución hasta 100 mL. En la imagen también se muestran las películas obtenidas con 12 mL de $CdCl_2$ 0.05 M para una mejor comparación.

comparación. Como puede verse en la imagen, no fue posible obtener películas adherentes cuando se utilizan 10 mL de CdCl_2 con ninguno de los volúmenes de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.50 M estudiados.

Una posible explicación para la formación de películas no adherentes cuando se disminuye la cantidad de CdCl_2 0.05 M de 12 a 10 mL es que el pH se eleva ligeramente. Dado que todos los complejos solubles formados con Cd^{2+} también involucran un ion OH^- , tal como se aprecia en las distintas reacciones presentadas anteriormente (Ecuación 1 y Ecuación 2), una disminución en la concentración de Cd^{2+} , manteniendo el resto de los reactantes intactos, dejaría un exceso de iones OH^- en la disolución de reacción en comparación con la Formulación Original, elevándose así el pH relativo. Dado que un aumento en el pH favorece las reacciones de precipitación del CdS en la disolución de reacción (Hodes, 2002), la formación de una película homogénea y adherente no fue posible bajo estas circunstancias de menor concentración de CdCl_2 cuando la cantidad de NaOH 0.50 M añadida al sistema se mantiene igual que en la Formulación Original. Por tal motivo, se volvieron a depositar las mismas películas anteriores, pero utilizando 2.0 mL de NaOH 0.50 M (que da una concentración de 10 mM) en lugar de 3.0 mL (que da una concentración de 15 mM), lo que dio como resultado la formación de películas adherentes, tal como se muestra en la Figura 3. Esto significa que una disminución de la cantidad de CdCl_2 debe realizarse simultáneamente con una disminución de la cantidad de NaOH en el sistema de reacción, para poder mantener así un pH óptimo de síntesis de las películas de CdS (el cual varía según la concentración de todos los reactivos y cuya identificación podría realizarse en un trabajo futuro), lo que favorece un crecimiento sobre el sustrato. Sin embargo, a pesar de que se obtuvieron películas adherentes con 10 mL de CdCl_2 0.05 M y 2 mL de NaOH 0.50 M, éstas resultaron delgadas y poco homogéneas; los espesores obtenidos fueron 58 y 45 nm cuando se usaron 8 y 6 mL de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.50 M, respectivamente (que dan concentraciones de 40 y 30 mM, respectivamente).

Bajo el mismo argumento, y con la posibilidad de disminuir la concentración de Cd^{2+} , se depositó otra serie utilizando ahora 8 mL de CdCl_2 0.05 M (que da una concentración de 4 mM) y usando 2.0 mL de NaOH en lugar

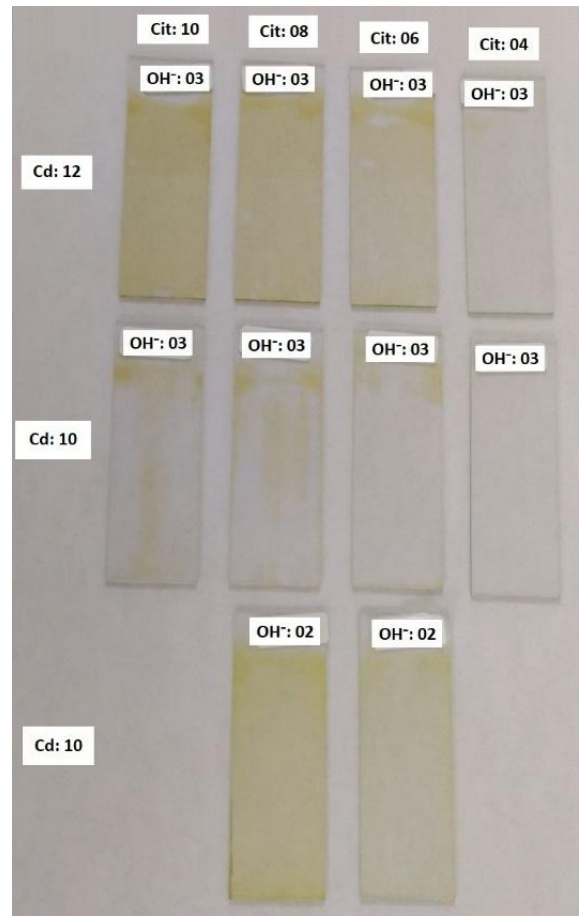


Figura 3. Fotografía de las películas de CdS obtenidas con 2 mL de NaOH 0.50 M en lugar de 3 mL, utilizando 10 mL de CdCl_2 0.05 M, 8 y 6 mL de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.50 M y la cantidad de agua destilada necesaria para llevar la disolución hasta 100 mL. En la imagen también se muestran las películas obtenidas en los casos anteriores para una mejor comparación.

de 3.0 mL, del mismo modo que en el caso anterior. El resultado fue que se obtuvieron películas adherentes, pero muy delgadas, tal como se observa en la Figura 4, donde se obtuvieron espesores de 37 y 30 nm para las películas depositadas utilizando 6 y 4 mL de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.50 M, respectivamente (que dan concentraciones de 30 y 20 mM, respectivamente). Finalmente, el límite en la formación de las películas de CdS se alcanza con 6 mL de CdCl_2 (que da una concentración de 3 mM), donde ya no se obtiene película alguna, tal como se aprecia en la Figura 5.

Con base en todas las observaciones anteriores, se concluye que la película de CdS de mejor calidad, es decir, adherente, más homogénea y de mayor espesor, fue

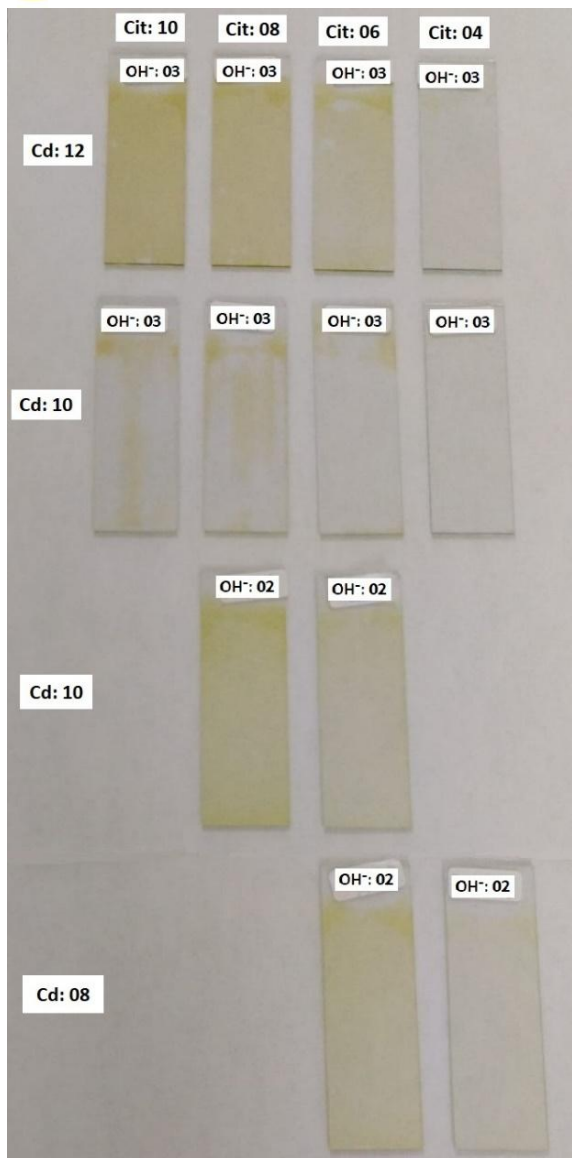


Figura 4. Fotografía de las películas de CdS obtenidas con 8 mL de CdCl_2 0.05 M y 2 mL de NaOH 0.50 M en lugar de 3 mL, utilizando 6 y 4 mL de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.50 M y la cantidad de agua destilada necesaria para llevar la disolución hasta 100 mL. En la imagen también se muestran las películas obtenidas en los casos anteriores para una mejor comparación.

aquella depositada en una disolución de reacción con una concentración de CdCl_2 6 mM, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 50 mM, NaOH 15 mM y $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 50 mM, misma que se obtiene siguiendo la formulación química descrita en la Tabla 2, a la cual se le denominó Formulación Optimizada. Esta es la formulación que permite la síntesis de películas de CdS de calidad sobre sustratos sin estaño sin la necesidad de

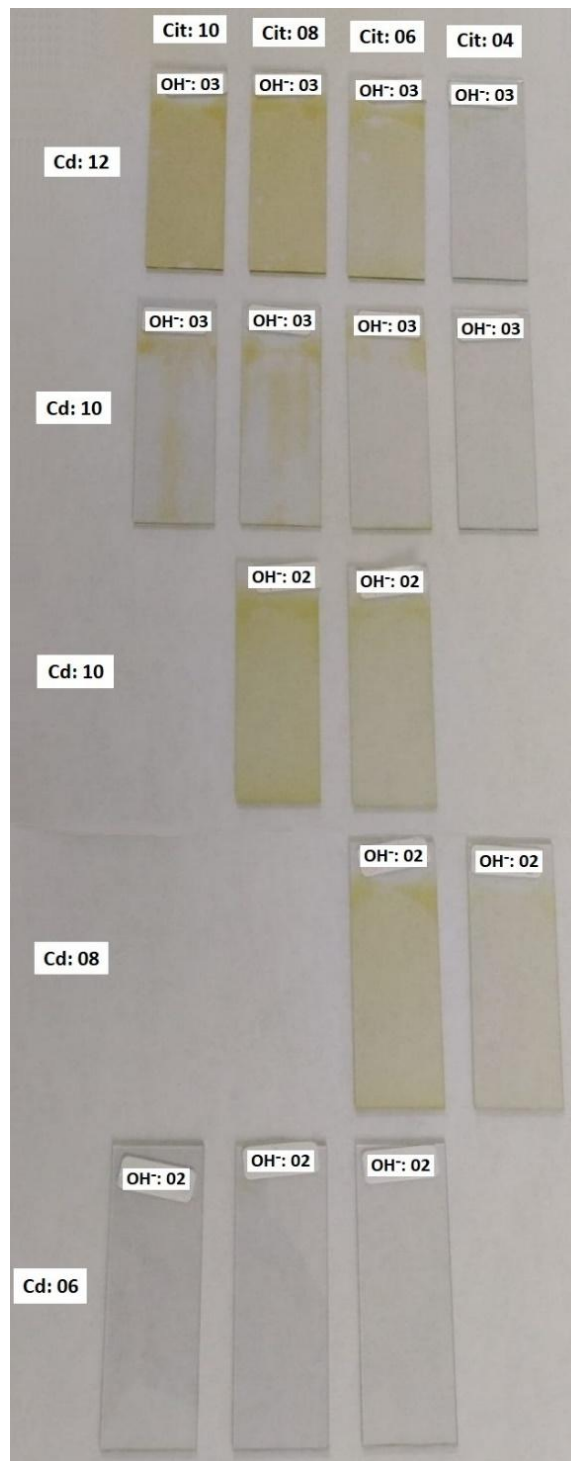


Figura 5. Fotografía de las muestras obtenidas con 6 mL de CdCl_2 0.05 M y 2 mL de NaOH 0.50 M en lugar de 3 mL, utilizando 10, 8 y 6 mL de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.50 M y la cantidad de agua destilada necesaria para llevar la disolución hasta 100 mL. En la imagen también se muestran las películas obtenidas en los casos anteriores para una mejor comparación.

aumentar la concentración de CdCl_2 ni bajar la temperatura hasta $30\text{ }^\circ\text{C}$. El resto de las formulaciones que dieron lugar a películas adherentes sobre sustratos sin estaño, pero más delgadas, también son útiles, pero su uso sería para aquellos casos específicos donde una película ultradelgada fuera suficiente para determinada aplicación. De hecho, una búsqueda simple de artículos y patentes sobre síntesis y aplicaciones de películas ultradelgadas de CdS arroja varios resultados interesantes.

CONCLUSIONES

Cuando se utiliza una concentración de CdCl_2 de 6 mM, la disminución de la concentración del ligante $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ hasta una concentración entre 30 y 60 mM, permite una excelente adherencia de las películas de CdS depositadas sobre sustratos de vidrio no flotado sin la necesidad de añadir más CdCl_2 al sistema de reacción. Los espesores obtenidos con estas concentraciones de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ se encuentran entre 37 y 65 nm. Sin embargo, la utilización de cantidades demasiado bajas de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.50 M, con concentraciones por debajo de 30 mM, dan lugar a una precipitación del CdS en la disolución de reacción, con poca o nula formación de película sobre la superficie del sustrato (los espesores no pudieron ser medidos debido a la ausencia de una película suficientemente gruesa). También es posible disminuir la cantidad de sal de cadmio utilizada en el sistema de reacción, pero una disminución de la concentración de CdCl_2 por debajo de 6 mM debe realizarse simultáneamente con una disminución de la concentración de NaOH por debajo de 15 mM, para mantener así las condiciones óptimas de síntesis de las películas de CdS, lo que favorece un crecimiento de CdS sobre el sustrato. De entre todas las formulaciones estudiadas, la película de CdS de mejor calidad, es decir, adherente, más homogénea y de mayor espesor, fue aquella depositada en una disolución de reacción con una concentración de CdCl_2 6 mM, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 50 mM, NaOH 15 mM y $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 50 mM, misma que se obtiene con la formulación química denominada Formulación Optimizada, y que se obtiene con los siguientes volúmenes: 12 mL de CdCl_2 0.05 M, 10 mL de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.50 M, 3 mL de NaOH 0.50 M, 10 mL de $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0.50 M y 65 mL de agua destilada.

Agradecimientos

La presente investigación se realizó en el Laboratorio de Investigaciones y Desarrollos Aplicados (LIDERA) del Departamento de Ciencias Químico-Biológicas de la Universidad de Sonora bajo la dirección del Dr. Jorge Alberto García Valenzuela con el financiamiento del proyecto de investigación No. USO313008554 titulado “Optimización de una formulación para el depósito químico de películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS) sobre diversos tipos de sustratos: Minimización del impacto ambiental”, patrocinado por la Facultad Interdisciplinaria de Ciencias Biológicas y de Salud de la Universidad de Sonora.

REFERENCIAS

- Ashok A, Regmi G, Romero-Núñez A, Solis-López M, Velumani S, Castaneda H. 2020. Comparative studies of CdS thin films by chemical bath deposition techniques as a buffer layer for solar cell applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31:7499–7518.
- Arreola-Jardón G., González LA, García-Cerda LA, Gnade B, Quevedo-López MA, Ramírez-Bon R. 2010. Ammonia-free chemically deposited CdS films as active layers in thin film transistors. *Thin Solid Films* 519(1):517–520.
- Cabrera-German D, García-Valenzuela JA, Cota-Leal M, Martínez-Gil M, Aceves R, Sotelo-Lerma M. 2019. Detailed characterization of good-quality SnS thin films obtained by chemical solution deposition at different reaction temperatures. *Materials Science in Semiconductor Processing* 89:131–142.
- García-Valenzuela JA, Castelo-González OA, Baez-Gaxiola MR, Sotelo-Lerma M. 2013. Detailed analysis of five aspects addressed to minimize costs and waste in the chemical bath deposition of CdS films using the $\text{Cd}B\text{-AC}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{-AOH-(NH}_2)_2\text{CS}$ system. *Materials Sciences and Applications* 4:386–405.

- García-Valenzuela JA, Cota-Leal M, Corona-Martínez DO, Baez-Gaxiola MR, Martínez-Gil M, Sotelo-Lerma M, Cabrera-German D. 2019. On the adherence of chemically deposited CdS films to common inorganic substrates: effect of Cd^{2+} concentration in solution, substrate surface chemistry, and reaction temperature. *ChemistrySelect* 4:1650-1665.
- García-Valenzuela JA, Baez-Gaxiola MR, Cota-Leal M. 2022. Problems with the adhesion of chemical-solution-deposited films? Solving the problem of CdS thin film adhesion with a very simple and green chemical procedure. *Chemistry Letters* 51:177–181.
- Grozdanov I. 1994a. Deposition of Electrically Conductive, Microwave Shielding, and IR-Detecting Inorganic Coatings on Polymer Films. *Chemistry Letters* 23:551–554.
- Grozdanov I. 1994b. A simple and low-cost technique for electroless deposition of chalcogenide thin films. *Semiconductor Science and Technology* 9(6):1234.
- Hernández-Borja J, Vorobiev YV, Ramírez-Bon R. 2011. Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95(7):1882–1888.
- Hodes G. 2002. *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*. New York City, NY, USA: Marcel Dekker.
- Lundin B, Kitaev GA. 1965a. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy* 1:2102-2106. (Chem. Abstracts, 64, 9393d, 1965, 1966)
- Lundin B, Kitaev GA. 1965b. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Materialy* 1:2107-2112. (Chem. Abstr., 64, 9400 g, 1965, 1966)
- Lundin B, Kitaev GA. 1967. *Izobret., Prom. Obratstvy, Tovarnye Znaki* 44:18. (Chem. Abstr., 68, 80061n, 1967, 1968).
- Mazón-Montijo DA, Sotelo-Lerma M, Quevedo-López M, El-Bouanani M, Alshareef HN, Espinoza-Beltrán FJ, Ramírez-Bon R. 2007. Morphological and chemical study of the initial growth of CdS thin films deposited using an ammonia-free chemical process. *Applied Surface Science* 254(2):499–505.
- Mazón-Montijo DA, Sotelo-Lerma M, Rodríguez-Fernández L, Huerta L. 2010. AFM, XPS and RBS studies of the growth process of CdS thin films on ITO/glass substrates deposited using an ammonia-free chemical process. *Applied Surface Science* 256(13):4280–4287.
- Mejia AL, Salas-Villasenor L, Avendano-Bolivar A, Horvath J, Stiegler H, Gnade BE, Quevedo-Lopez MA. 2011. Low-temperature hybrid CMOS circuits based on chalcogenides and organic TFTs. *IEEE Electron Device Letters* 32(8):1086–1088.
- Ochoa-Landín R, Sandoval-Paz MG, Ortuño-López MB, Sotelo-Lerma M, Ramírez-Bon R. 2009. Observations on the influence of pH control on the properties of chemically deposited CdS films in an ammonia-free system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70(6):1034–1041.
- Ochoa-Landín R, Sastre-Hernández J, Vigil-Galan O, Ramírez-Bon R. 2010. Chemically deposited CdS by an ammonia-free process for solar cells window layers. *Solar Energy* 84(2):208–214.
- Ortuño-López MB, Valenzuela-Jáuregui JJ, Sotelo-Lerma M, Mendoza-Galván A, Ramírez-Bon R. 2003. Highly oriented CdS films deposited by an ammonia-free chemical bath method. *Thin Solid Films* 429(1-2):34–39.
- Ortuño-López MB, Sotelo-Lerma M, Mendoza-Galván A, Ramírez-Bon R. 2004a. Chemically deposited CdS films in an ammonia-free cadmium–sodium citrate system. *Thin Solid Films* 457(2):278–284.
- Ortuño-López MB, Sotelo-Lerma M, Mendoza-Galván A, Ramírez-Bon R. 2004b. Optical band gap tuning

- and study of strain in CdS thin films. *Vacuum*, 76(2-3):181–184.
- Pilkington LAB, Bickerstaff K. 1959. Manufacture of flat glass, US Patent No. 2 911 759.
- Pilkington LAB. 1969. Review lecture: The float glass process. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 314(1516):1–25.
- Rafati Rahimzadeh M, Rafati Rahimzadeh M, Kazemi S, Moghadamnia A. 2017. Cadmium toxicity and treatment: An update. *Caspian Journal of Internal Medicine* 8(3):135–145.
- Salas-Villasenor L, Mejia I, Hovarth J, Alshareef HN, Cha DK, Ramírez-Bon R, Gnade BE, Quevedo-Lopez MA. 2010. Impact of gate dielectric in carrier mobility in low temperature chalcogenide thin film transistors for flexible electronics. *Electrochemical and Solid-State Letters* 13(9):H313–H316.
- Salas-Villasenor L, Mejia I, Sotelo-Lerma M, Gnade BE, Quevedo-Lopez MA. 2012. Performance and stability of solution-based cadmium sulfide thin film transistors: Role of CdS cluster size and film composition. *Applied Physics Letters* 101(26):262103.
- Sandoval-Paz MG, Sotelo-Lerma M, Mendoza-Galván A, Ramírez-Bon R. 2007. Optical properties and layer microstructure of CdS films obtained from an ammonia-free chemical bath deposition process. *Thin Solid Films* 515(7-8):3356–3362.
- Sandoval-Paz MG, Ramírez-Bon R. 2009a. Analysis of the early growth mechanisms during the chemical deposition of CdS thin films by spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films* 517(24):6747–6752.
- Sandoval-Paz MG, Ramírez-Bon R. 2009b. Chemically deposited CdS films from ammonia-free processes. *Deposition, Characterization and Applications of Semiconductor Thin Films. Research Signpost*. 21–50.
- Sandoval-Paz MG, Ramírez-Bon R. 2011. Optical and structural properties of chemically deposited CdS thin films on polyethylene naphthalate substrates. *Thin Solid Films* 520(3):999–1004.
- Sotelo-Lerma M. 2009. Synthesis of semiconductor material films from aqueous solution: Chemical bath deposition. *Deposition, Characterization and Applications of Semiconductor Thin Films. Research Signpost*. 1–19.
- Vorobiev YV, Horley PP, Hernández-Borja J, Esparza-Ponce HE, Ramírez-Bon R, Vorobiev P, Pérez C, González-Hernández J. 2012. The effects of porosity on optical properties of semiconductor chalcogenide films obtained by the chemical bath deposition. *Nanoscale Research Letters* 7:483.