

**PAPEL DEL DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES EN EL DEPÓSITO DE CAPAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS POR BAÑO QUÍMICO****ROLE OF THE SPECIES DISTRIBUTION DIAGRAM IN THE THIN SEMICONDUCTOR LAYERS DEPOSITION BY CHEMICAL BATH**

A.I. Oliva*, P.E. Martín-Vázquez, I.J. González-Panzo, I.J. González-Chan

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Mérida, Depto. de Física Aplicada, Km. 6 Antigua Carretera a Progreso. A.P. 73-Cordemex, 97310 Mérida Yucatán México.

Recibido 7 de Septiembre de 2014; Aceptado 6 de Febrero de 2016

Resumen

En este trabajo se describe la metodología para obtener el diagrama de distribución de especies para depositar películas delgadas por la técnica de baño químico en forma controlada. El diagrama de especies obtenido resulta de gran utilidad para la predicción de las condiciones fisicoquímicas adecuadas para conseguir mayor control en el depósito de los materiales. Usando como reactivos químicos del baño el ZnCl_2 (ZnSO_4), KOH , NH_4NO_3 y $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, así como las reacciones químicas más probables entre las especies formadas por estos reactivos, un rango de temperatura de depósito (entre 25 y 90 °C) y diferentes concentraciones de los reactivos, se obtuvieron los diagramas de distribución de especies como función del pH. Usando los diagramas de especies, se realizaron depósitos usando diferentes condiciones para corroborar su importancia en la obtención de películas delgadas de ZnS , ZnO y $\text{Zn}(\text{OH})_2$ con alta calidad óptica y estructural. Los resultados indican que las mejores condiciones para obtener películas de alta calidad pueden cambiar con la temperatura del baño y con la concentración de los reactivos utilizados.

Palabras clave: películas de ZnS , diagramas de distribución de especies, depósito por baño químico, condiciones fisicoquímicas, propiedades físicas.

Abstract

In this work, the methodology for obtaining the species distribution diagrams for depositing semiconductor films by chemical bath is discussed. The species distribution diagrams are useful for predicting the physicochemical conditions for achieving major control for materials deposition. By using ZnCl_2 or ZnSO_4 , KOH , NH_4NO_3 and $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ as chemical reagents for the bath, as well as the most probably chemical reactions between these chemical reagents, a range of deposition temperature (from 25 to 90 °C) and the different species formed by these reagents concentrations, the species distribution diagrams as a function of the pH were obtained. By using the species diagrams, thin films were deposited under different conditions in order to highlight their importance to obtain ZnS , ZnO and $\text{Zn}(\text{OH})_2$ thin films with better optical and structural qualities. The results indicate that the better conditions for obtaining the high quality films can change with the bath temperature and with the concentrations of the chemical reagents.

Keywords: ZnS films, species distribution diagrams, chemical bath deposition, physicochemical conditions, physical properties.

1 Introducción

Las películas delgadas de ZnS son utilizadas actualmente para el desarrollo de sensores en el rango del UV y para aplicaciones solares como ventanas ópticas dadas sus propiedades electroluminiscentes y anti-reflejantes (Fang y col., 2013; Wang y col., 2003). Su importancia se incrementa por su potencial para sustituir al CdS por sus implicaciones nocivas

al medio ambiente. Para su preparación, se han reportado diferentes técnicas tales como evaporación (Fang y col., 2005), electroquímica (Innocenti y col., 2001), vapor químico (Barreca y col., 2004) y depósito por baño químico (Liu y col., 2008). La técnica de depósito por baño químico (DBQ), es cada vez más utilizada para preparar el ZnS por su sencillez, bajo costo y control de las condiciones. Consiste en la mezcla de diferentes reactivos químicos solubles

* Autor para la correspondencia. E-mail: andres.oliva@cinvestav.mx
Tel. +52 9999 429436, Fax: +52 9999 812917

en agua a temperaturas menores de 90°C de tal forma que al liberarse el ión metálico de interés se encuentre con un anión que lo precipite en solución, cuya precipitación se controla por medio del pH y agentes complejantes. En la literatura científica se han reportado una gran variedad de reactivos utilizados para la formación de diferentes compuestos por la técnica de DBQ. Sin embargo, muy pocos han discutido las razones fisicoquímicas del porqué se consiguen depositar películas de buena calidad de dichos materiales. Los trabajos pioneros de Doña y Herrero (Doña y col., 1994; 1997) explicando el comportamiento fisicoquímico y la cinética de crecimiento del CdS continúan siendo una motivación para continuar estos esfuerzos en la síntesis de otros tipos de materiales usando análisis diferentes y complementarios. Así, se ha reportado el depósito de películas de ZnS con diferentes condiciones que van desde medios ácidos (Kang y col., 2010; Nabiyouni y col., 2011) hasta básicos (Oladeji y col., 2005) y temperaturas que van desde al ambiente (Shinde y col., 2011; O'Brien y col., 2002) hasta superiores a los 85 °C (Yu y col. 2014; Hyoung y col., 2008). Por otro lado, en dichos trabajos no se detallan los parámetros fisicoquímicos utilizados para el depósito, por lo que es difícil afirmar si las condiciones de depósito son las mejores que ofrece el medio propuesto. Se sabe que para determinar las mejores condiciones de preparación de las películas de ZnS se requiere realizar dos estudios complementarios: el análisis fisicoquímico de la solución y la cinética de crecimiento.

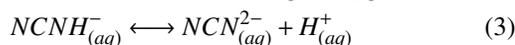
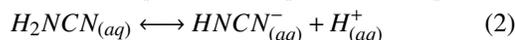
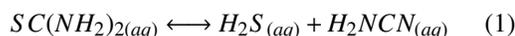
En este trabajo se propone una metodología para el análisis fisicoquímico del baño a través de la obtención de los diagramas de distribución de especies que aportan información importante para determinar las mejores condiciones para preparar películas delgadas ya sea de ZnS, ZnO y Zn(OH)₂ de buena calidad óptica y estructural. Se discuten la estructura cristalina y las propiedades ópticas de las películas depositadas en las condiciones químicas controladas.

2 Análisis fisicoquímico

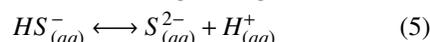
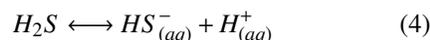
Termodinámicamente, el ZnS puede ser depositado si la relación $[Zn^{2+}][S^{2-}]$ excede el producto de solubilidad en varios órdenes de magnitud. Esto depende de las diferentes especies químicas que pueden formarse dependiendo de la concentración y del tipo de reactivos empleados. Un modelo analítico debe predecir las especies a formarse cuando se

llevan a cabo las reacciones químicas. Considerando los reactivos químicos utilizados en este trabajo (ZnCl₂, NH₄NO₃, KOH y SC(NH₂)₂), las principales reacciones químicas que pueden llevarse a cabo son:

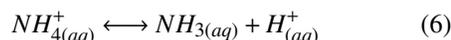
Sobre la descomposición térmica de la tiourea (Vinogradova y col., 2010),



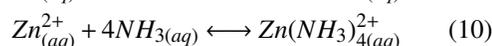
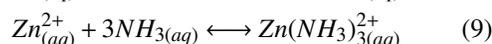
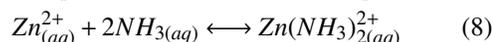
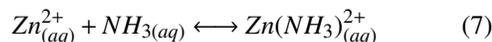
La disociación del ácido sulfídrico (Ellis y col., 1971; Kim y col., 2008; Millero, 1986),



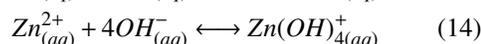
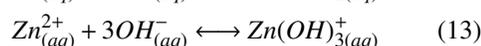
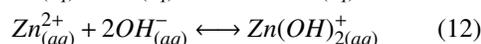
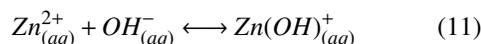
La disociación del ión amonio (Bates y col., 1950),



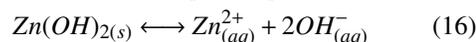
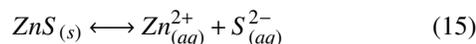
La formación de los amino-complejos de zinc (Hubert y col., 2007),



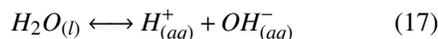
La formación de los hidrox-complejos de zinc (Bénéthet y col., 2002; Reiche y col., 1975),



La formación de precipitados de zinc (Millero, 1986; Bénéthet y col., 2002),



Y la disociación del agua (Patnaik, 2004),



Por otro lado, la constante de equilibrio K de cualquier reacción química en función de la temperatura se puede expresar como:

$$d \ln K = -\frac{\Delta H}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (18)$$

donde ΔH es la entalpía de la reacción en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, T es la temperatura en Kelvin, y R es la constante universal de los gases ideales ($8.3144 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Además, el cambio de entalpía en función de la temperatura se puede aproximar como:

$$\Delta H = \Delta H_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3 + \dots + A_nT^n \quad (19)$$

donde ΔH_0 es el cambio de la entalpía de reacción a 298 K, y A_n son constantes. Tomando los dos primeros términos de la ecuación (19) e integrando desde T_0 hasta T , la ecuación (18) se convierte en:

$$\log K = A + \frac{B}{T} + C \log T \quad (20)$$

Note que el logaritmo natural ha sido cambiado a logaritmo decimal y donde A , B y C son las constantes para cada reacción química.

Los valores de K reportados en la literatura para diferentes temperaturas pueden ajustarse por regresión lineal usando la ecuación (20). Las constantes A , B y C estimadas de la ecuación (20) para las diferentes reacciones químicas (Ecs. 1-17) se enlistan en la Tabla 1.

Si no hay precipitación, existen 20 especies en solución acuosa que pueden relacionarse por medio de un balance de masa de los reactivos utilizados y por el balance de carga de la solución de la siguiente manera:

El balance de masa de la tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$):

$$2[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_{\text{total}} = 2[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] + [\text{H}_2\text{NCN}] + [\text{HNCN}^-] + [\text{NCN}^{2-}] + [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] \quad (21)$$

El balance de masa del ión amonio:

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{total}} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + 2[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 3[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + 4[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \quad (22)$$

El balance de masa del zinc:

$$[\text{Zn}_2^+] = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})^+] + [\text{Zn}(\text{OH})_2] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] \quad (23)$$

El balance de carga de la solución:

$$Q_p^+ = [\text{H}^+] + 2[\text{Zn}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] + 2[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + 2[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 2[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + 2[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{K}^+] \\ Q_p^- = [\text{OH}^-] + [\text{HS}^-] + [\text{HNCN}^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + 2[\text{S}^{2-}] + 2[\text{NCN}^{2-}] + 2[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-]$$

$$Q_p^+ - Q_p^- = 0 \quad (24)$$

La solución del sistema de ecuaciones genera un modelo analítico que predice la solubilidad máxima del Zn^{2+} por medio de las constantes de equilibrio químico (Ecs. 1-17) y por los balances de masa y carga (Ecs. 21-24). En este análisis, se ha despreciado el coeficiente de actividad de todas las especies químicas. La solución se lleva a cabo tal que se mantienen fijos los valores de $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_{\text{total}}$ y $[\text{NH}_4^+]_{\text{total}}$ (igual a la concentración analítica del NH_4NO_3), y el valor de $[\text{H}^+]$ varía indirectamente en el intervalo entre 10^{-3} y 10^{-14} M por medio del $[\text{K}^+]_{\text{total}}$ (igual a la concentración analítica del KOH) para obtener el diagrama de solubilidad como función del pH. Luego, se calcula $[\text{S}^{2-}]$ reemplazando $[\text{H}^+]$ y por el equilibrio químico (Ecs. 4-5) en la ecuación (21):

$$\left(\frac{[\text{S}^{2-}]^2[\text{H}^+]^2}{K_1K_4K_5} \right) \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_5} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_4K_5} \right) \left(1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + \frac{K_2K_3}{[\text{H}^+]^2} \right) + [\text{S}^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_5} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_4K_5} \right) - [\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_{\text{total}} = 0 \quad (25)$$

Normalmente $[\text{OH}^-]$ y $[\text{H}^+]$ se relacionan por medio de la disociación del agua. Así, $[\text{Zn}^{2+}]$ puede ser estimado de las expresiones de equilibrio químico, Ecs. (15) y (16), dado que al menos debe formarse un precipitado: ZnS o $\text{Zn}(\text{OH})_2$, entonces:

$$[\text{Zn}^{2+}] = \min \left\{ \frac{K_{16}}{[\text{S}^{2-}]}, \frac{K_{15}}{[\text{OH}^-]^2} \right\} \quad (26)$$

La concentración de $[\text{NH}_3]$ puede determinarse reemplazando $[\text{Zn}^{2+}]$ y $[\text{OH}^-]$ en la ecuación (22) y las expresiones del equilibrio químico (Ecs. 7-10), teniendo en cuenta que la concentración analítica del ión amonio es $[\text{NH}_4^+]_{\text{total}}$:

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{total}} = [\text{Zn}^{2+}] \sum_{i=7}^{10} (K_i[\text{NH}_3]^{i-6}) + [\text{NH}_3] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_6} \right) \quad (27)$$

Luego, la concentración analítica del zinc o $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{total}}$ se calcula con la ecuación (23):

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{total}} = [\text{Zn}^{2+}] \left(1 + \sum_{i=7}^{10} K_i[\text{NH}_3]^{i-6} + \sum_{i=11}^{14} K_i[\text{OH}^-]^{i-10} \right) \quad (28)$$

Finalmente, la concentración analítica del $[\text{K}^+]_{\text{total}}$ se estima de la ecuación (24):

$$\begin{aligned}
[K^+]_{total} = & [OH^-] + [Zn^{2+}](K_{13}[OH^-]^3 + 2K_{14}[OH^-]^4) - [H^+]\left(1 + \frac{[NH_3]}{K_6}\right) \\
+ [S^{2-}] & \left(2 + \frac{[H^+]}{K_5} + \left(\frac{K_2[H^+] + 2K_2K_3}{K_4K_5}\right)\left(\frac{[H^+]^2 + K_4[H^+] + K_4K_5}{[H^+]^2 + K_2[H^+] + K_2K_3}\right)\right) \\
- [Zn^{2+}] & \left(2 + K_{11}[OH^-] + 2\sum_{i=7}^{10}(K_i[NH_3]^{i-6})\right) + [NH_4^+]_{total} + 2[Zn^{2+}]_{total}
\end{aligned} \tag{29}$$

Tabla 1. Constantes de equilibrio estimadas de la ecuación (20) para las reacciones químicas (1-17) propuestas.

ecuación no.	constante de equilibrio	Valores		
		A	B	C
1	K ₁	-276.91	7168.4	93.163
2	K ₂	-23.148	-551.15	5.9175
3	K ₃	132.21	-9308	-45.348
4	K ₄	98.846	-5809.8	-34.895
5	K ₅	16.062	-3209.6	-9.1074
6	K ₆	0.69738	-2761.4	-0.2751
7	K ₇	-46.714	2699.6	16.202
8	K ₈	4.9012	1076	-1.4509
9	K ₉	-186.47	11822	62.497
10	K ₁₀	106.19	-1739.8	-36.815
11	K ₁₁	-107.48	4698	39.598
12	K ₁₂	-200.44	10291	71.186
13	K ₁₃	-258.33	14652	90.351
14	K ₁₄	-282.56	16400	98.27
15	K ₁₅	81.939	-7752.8	-34.106
16	K ₁₆	156.1	-9112	-57.558
17	K ₁₇	75.72	-6540.7	-27.391

3 Diagramas de distribución de especies

3.1 Elaboración del diagrama de distribución de especies

Para la elaboración de los diagramas de distribución de especies, se fijan las concentraciones y volúmenes de los reactivos a utilizar. Así, un baño químico típico con un volumen total de 440 ml para depositar películas de ZnS está conformado por: 0.0036 M de ZnCl₂ (o ZnSO₄), 0.364 M de KOH, 0.155 M de NH₄NO₃ y 0.037 M de SC(NH₂)₂. Dichos diagramas se obtienen considerando las reacciones químicas mencionadas en la Sección 2, así como las condiciones específicas. Para ello, se desarrolló un programa de cómputo que integra todas las reacciones propuestas, el cual nos permite variar la concentración de cada reactivo y la temperatura del baño para obtener el diagrama de especies correspondiente. Un ejemplo típico de un diagrama de distribución de especies como función del pH obtenido con las concentraciones de los reactivos mencionados y una temperatura del baño de 80 °C,

se ilustra en la Figura 1. El diagrama muestra la fracción molar (%) de los diferentes iones complejos que pueden ser formados como función del pH de la solución. Así, puede observarse que en la zona de pH entre 7 y 9 predomina la formación de los iones tetra-aminos del Zn y en la zona de pH entre 10 y 12, los dominantes son los iones hidroxilados del Zn. De acuerdo a este diagrama, podríamos realizar depósitos en ambas zonas para probar si alguno de estos tipos de complejos dominantes (Ec. 23) son precursores para formar las películas de ZnS, dependiendo del mecanismo de crecimiento sugerido. Experimentalmente se ha comprobado que para estas condiciones particulares de reactivos, concentraciones y temperatura del baño, el ZnS se deposita en la zona de los complejos hidroxilados (pH=11.7). Por el contrario, si las condiciones de pH están en la zona de los complejos aminados, el ZnS no se consigue depositar. Los diagramas de especies pueden verse modificados si cambia la temperatura del baño, si se cambian los reactivos químicos utilizados, o las concentraciones de los mismos.

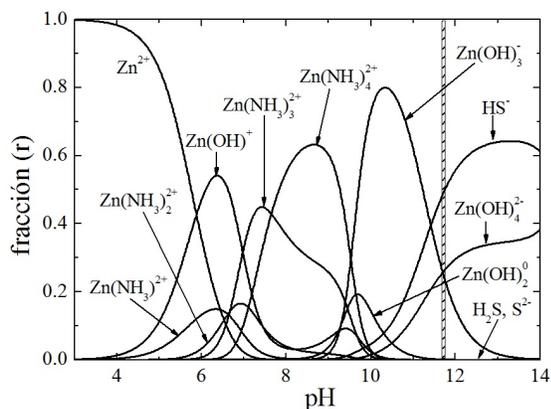


Fig. 1. Diagrama de distribución de especies para el depósito del ZnS correspondiente a las concentraciones de $ZnCl_2$ (0.0036 M), KOH (0.364 M), NH_4NO_3 (0.155 M), $SC(NH_2)_2$ (0.037 M) y una temperatura de 80 °C.

3.2 Diagrama de distribución de especies: efecto de la temperatura

La Figura 2 muestra un grupo de diagramas de especies obtenidos para diferentes temperaturas del baño entre 60 y 90 °C usando las mismas concentraciones de los reactivos de la Figura 1. La fracción mol r (%) de cada ión formado se grafica como función del pH en el rango de 3 a 14. La

temperatura del baño se sabe que juega un papel importante en la cinética de depósito del ZnS, ya que al incrementarlo, la razón de depósito (espesor de ZnS(s)/tiempo de depósito) aumenta y por lo tanto, se reduce el tiempo de depósito de la película. La franja vertical dibujada en los diagramas señala el valor del pH correspondiente al cruce de los iones $Zn(OH)_3^-$ y $Zn(OH)_4^{2-}$, donde se han conseguido las películas de mejor calidad óptica y estequiométrica. Así, puede observarse que al incrementar la temperatura, los iones complejos se desfasan hacia la izquierda del eje del pH. De manera similar, tanto las fracciones mol r (%) de los iones amoniacales como los iones hidroxilados de zinc se ven disminuidas al incrementar la temperatura del baño, aunque con diferentes valores de pH, indicado por la franja vertical. Por un lado, se tiene el incremento del ión HS^- y la disminución del ión $Zn(OH)_4^{2-}$ en un rango de pH de entre 11.6 y 12.2 para las temperaturas estudiadas, provocado por la hidrólisis de la tiourea. Por otro lado, se observa un comportamiento interesante entre los iones tetra y tri-aminos de zinc en un rango de pH entre 8 y 10. Para la temperatura de 60 °C el ión tetra-amino de zinc predominó al aumentar la temperatura del baño, aumenta el ión tri-amino de zinc alcanzando valores similares entre sí, como consecuencia de la disminución de las constantes de formación de complejos de las especies involucradas.

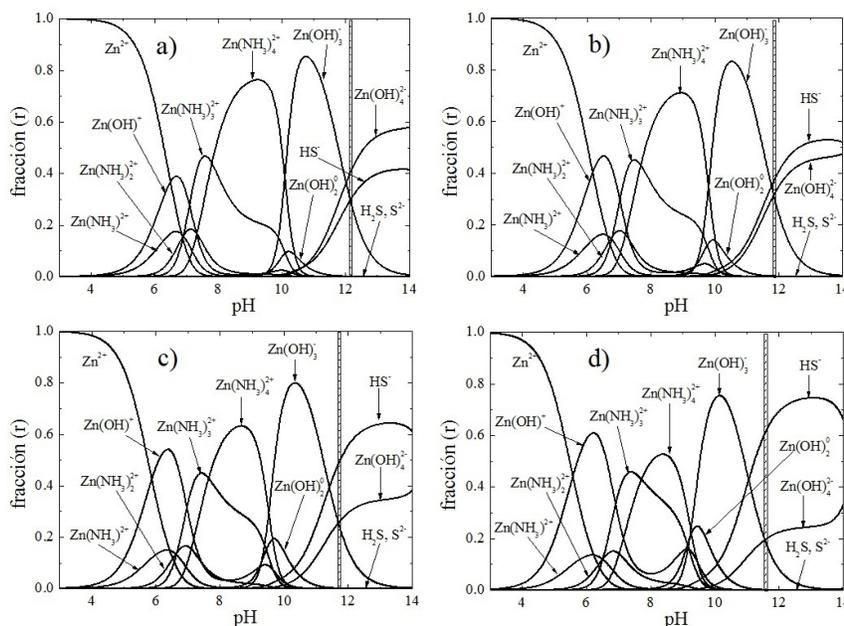


Fig. 2. Diagramas de distribución de especies para la formación del ZnS correspondiente a las mismas concentraciones de la Figura 1 y las temperaturas de: a) 60 °C, b) 70 °C, c) 80 °C y d) 90 °C.

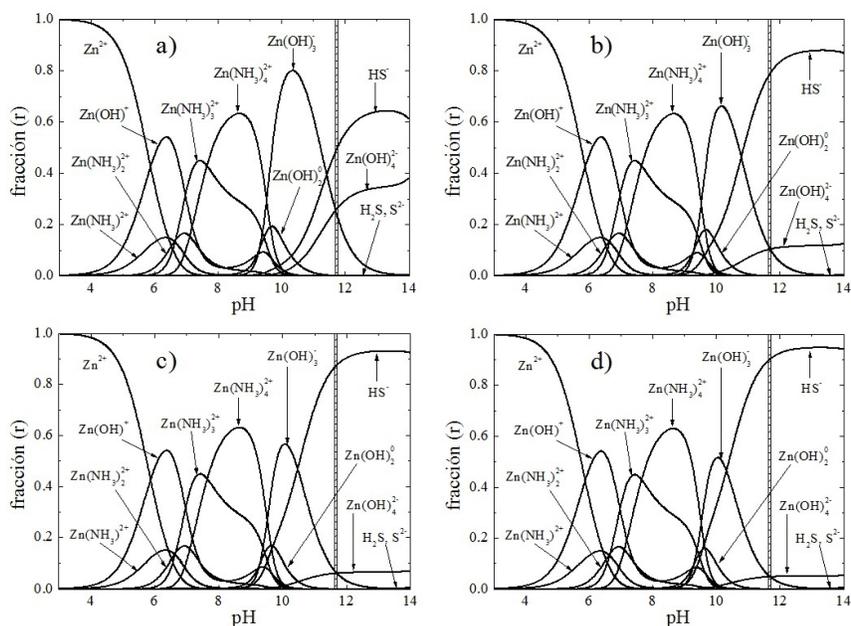


Fig. 3. Diagramas de distribución de especies para la formación del ZnS usando las concentraciones de ZnCl_2 (0.0036 M), KOH (0.364 M), NH_4NO_3 (0.155 M) y concentraciones de tiourea de: a) 0.037 M, b) 0.145 M, c) 0.272 M y d) 0.364 M. La temperatura del baño es de 80 °C.

3.3 Diagramas de distribución de especies: efecto de la tiourea

En el grupo de diagramas de distribución de especies mostrado en la Figura 3, se observa el efecto de la concentración de la tiourea, responsable de proporcionar los iones S^{2-} al baño, para concentraciones desde 0.0364 hasta 0.364 M y temperatura del baño de 80 °C. Las concentraciones de ZnCl_2 , KOH y NH_4NO_3 utilizadas son las mismas que las reportadas en la Figura 1. En este caso, la franja vertical dibujada indica el valor de pH medido, dando un valor similar para las distintas concentraciones de tiourea. En general, la concentración de tiourea no afecta en forma importante el valor del pH del baño ya que no se da una degradación importante que libere especies solubles que afecten al baño.

Se observan efectos muy importantes: i) como es de esperarse, el incremento del ión HS^- ; ii) la casi eliminación de los iones Zn(OH)_4^{2+} y Zn(OH)_3^- con el incremento de la tiourea debido al aumento de S^{2-} que precipita al zinc; iii) ninguna variación de los iones aminos y del valor del pH debido a la estabilidad de sus complejos con respecto a los hidroxicomplejos y a la desaparición de los iones OH^- ; respectivamente, este último en virtud de tener la misma temperatura del baño en los diagramas.

3.4 Diagramas de distribución de especies efecto del complejante

El agente complejante utilizado en el baño químico juega un papel importante, ya sea para la formación de compuestos intermedios, o para acomplejarse con otros iones y formar complejos que precipiten. El NH_4NO_3 es el reactivo utilizado en este trabajo y su función es primordial para el depósito del ZnS. La Figura 4 muestra los diagramas de distribución de especies para concentraciones del agente complejante entre 0.091 y 0.272 M y una temperatura del baño de 80 °C. Se puede observar que en el rango de pH de 8 a 10, al aumentar la concentración de NH_4NO_3 , aumenta la concentración relativa del ión $\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}$. Como es de suponer, el pH de la solución no presenta cambios significativos. Experimentalmente, el NH_4NO_3 en el baño actúa como solución amortiguadora; es decir, para mantener el pH en un valor constante durante el depósito de las películas delgadas.

3.5 Diagramas de distribución de especies: efecto del KOH

La concentración del KOH en el depósito del DBQ-ZnS se utiliza principalmente para fijar el valor del

pH de la solución acuosa y determinar así una zona de preparación del ZnS basado en los diagramas de distribución de especies. La Figura 5 muestra una

serie de diagramas de distribución de especies para las concentraciones de KOH de 0.227, 0.3636, 0.454 y 0.545 para la temperatura del baño de 80 °C.

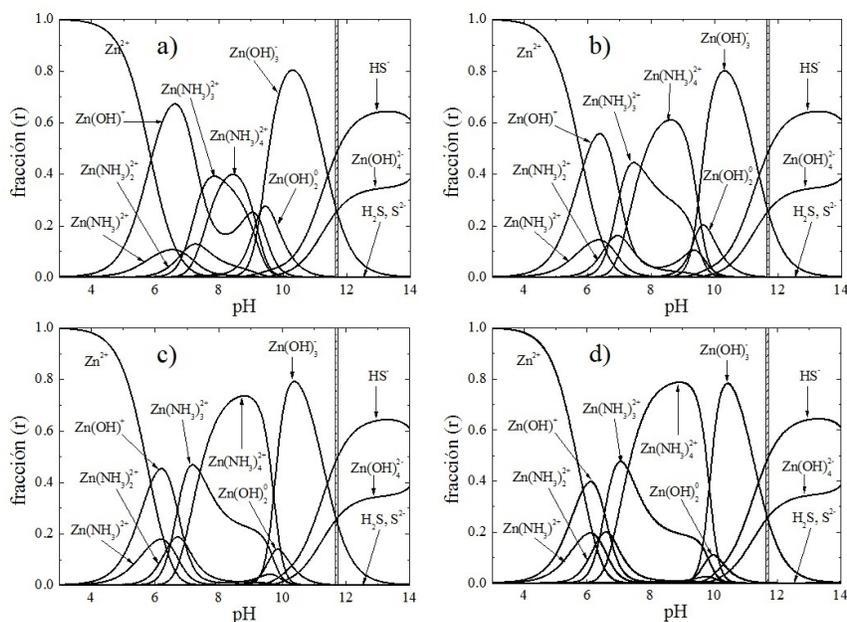


Fig. 4. Diagramas de distribución de especies para la formación del ZnS usando las concentraciones de $ZnCl_2$ (0.0036 M), KOH (0.364 M), $SC(NH_2)_2$ (0.037 M) y concentraciones de NH_4NO_3 de: a) 0.091 M, b) 0.145 M, c) 0.218 M y d) 0.272 M. La temperatura del baño es de 80 °C.

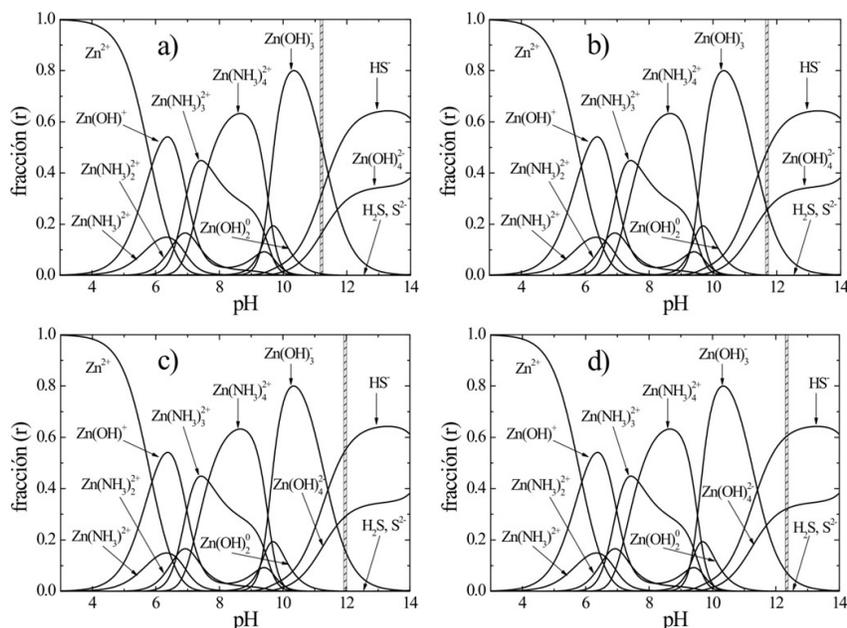


Fig. 5. Diagramas de distribución de especies para la formación del ZnS usando las concentraciones de $ZnCl_2$ (0.0036 M), $CS(NH_2)_2$ (0.037 M), NH_4NO_3 (0.155 M), y concentraciones de KOH de: a) 0.227 M, b) 0.364 M, c) 0.454 M, d) 0.545 M. La temperatura del baño es de 80 °C.

De los diagramas de especie se observa que únicamente se produce un desfase hacia la derecha (mayor pH) cuando se incrementa la concentración del KOH, sin cambio en las fracción mol r (%) de las diferentes especies formadas.

3.6 Otras aplicaciones del diagrama de distribución de especies

Diversos autores (Hubert y col. (2007); Lincot y col. (2009)) han reportado que el depósito del ZnS por baño químico, siempre va acompañado de la formación del ZnO y/o del Zn(OH)₂ y que resulta difícil depositar únicamente el ZnS. De acuerdo a los resultados de este trabajo, el diagrama de distribución de especies nos permite predecir las condiciones fisicoquímicas para depositar exclusivamente tanto el ZnS, el ZnO o el Zn(OH)₂, dependiendo de la zona del pH elegida y del control que se obtenga de la solución acuosa.

En general, es posible depositar compuestos binarios y ternarios en solución acuosa, si se conocen los reactivos a utilizar y si se determinan previamente los diagramas de distribución de especies correspondientes. Aunque es una ardua labor el considerar la mayor cantidad de posibles reacciones químicas que pueden ocurrir al disociarse en una solución acuosa un grupo de tres o cuatro reactivos, sobre todo porque sus constantes de equilibrio a diferentes temperaturas no siempre están disponibles en la literatura, resultan de gran ayuda para determinar las mejores condiciones para depositar los materiales.

4 Resultados

4.1 Depósito de películas semiconductoras

Con el objetivo de hacer uso de los diagramas de distribución de especies para la formación del ZnS, ZnO y Zn(OH)₂, se realizaron una serie de depósitos a la temperatura del baño de 80 °C por la técnica de baño químico variando las concentraciones de KOH y de NH₄NO₃ para conseguir diferentes valores de pH en el baño. Aunque el ZnO no se consideró en los diagramas anteriores, su formación se puede suponer a partir del Zn(OH)₂. La Tabla 2 muestra las condiciones utilizadas para preparar estos tres compuestos. Las concentraciones del ZnCl₂ (0.0036 M) y del SC(NH₂)₂ (0.037 M) se mantuvieron constantes al igual que la temperatura del baño.

La Figura 6 muestra los diagramas de especies de los tres baños propuestos, así como sus

correspondientes patrones de difracción de rayos x en haz rasante obtenidos para cada película depositada. En la Figura 6a se observa un patrón policristalino correspondiente a la estructura cúbica tipo blenda con orientación preferencial (111) del ZnS, que involucra las orientaciones complementarias (220) y (311) (muestra 1). En forma similar, las condiciones del baño de la Figura 6b propiciaron la formación preferencial del ZnO con orientaciones cúbicas (100), (002) y (101) dominantes (muestra 2). Para el tercer baño (Figura 6c), las orientaciones cristalinas preferenciales corresponden al ZnS y al Zn(OH)₂ (muestra 3).

La Figura 7 muestra las curvas α^2 vs $h\nu$ (absorbancia² vs energía), a partir del cual se determina el valor del gap de energía (E_g) de cada material y la transmitancia óptica de las tres muestras depositadas bajo las condiciones mostradas en la Tabla 2. El ZnS es un semiconductor de gap directo cuyo valor del gap de energía puede determinarse mediante la relación $\alpha^2 = A(h\nu - E_g)$. Así, E_g será hallado en la intersección de la recta ajustada en el borde de absorción cuando $\alpha^2 = 0$, como se señala en la Figura 7a.

De acuerdo a la ley de Beer-Lambert (Beer, 1852), una mayor absorbancia α (i.e., menor transmitancia) representa un mayor espesor de la muestra. La muestra 1 de ZnS es la de mayor espesor obtenida y presenta un valor de $E_g=3.73$ eV, en concordancia con el valor reportado en la literatura de $E_{gZnS}=3.72$ eV. La muestra 2, con mayor cantidad de Zn(OH)₂, presenta el menor valor de $E_g=3.5$ eV, valor mayor al reportado de 3.06 eV (S.M. Islam y col., 2012). Por otro lado, la muestra 3 de ZnO, de menor espesor y mayor transmitancia óptica, tiene un valor de $E_g=3.6$ eV, ligeramente arriba del valor reportado en la literatura de $E_{gZnO}=3.4$ eV. De los difractogramas obtenidos y de los valores del gap de energía reportados, es posible deducir que las películas 2 y 3 son una mezcla de Zn[O, (OH)₂] en virtud de la dificultad de prepararlos en forma individual. Sin embargo, se ha demostrado que es posible controlar su formación preferencial mediante el apoyo de los diagramas de distribución de especies discutidos en este trabajo.

Esta metodología para el análisis fisicoquímico es aplicable para la formación acuosa de cualquier material a partir de sus sales solubles, si se consideran el mayor número de reacciones posibles entre los reactivos involucrados, así como las correspondientes constantes de equilibrio como función de la temperatura.

Tabla 2. Condiciones del baño y propiedades de los compuestos obtenidos (vol. total: 440 ml). Concentraciones: $ZnCl_2$ (0.0036 M) y tiourea (0.0367 M). Temperatura del baño: 80 °C.

Baño No. (compuesto)	KOH (M)	NH_4NO_3 (M)	pH inicial	pH final	tiempo de depósito (min)	espesor (nm)	gap de energía (eV)
1 (ZnS)	0.364	0.155	11.69	11.70	140	100	3.73
2 (ZnO)	0.227	0.102	11.45	11.37	140	52	3.60
3 (Zn(OH) ₂)	0.318	0.182	11.46	11.44	140	101	3.50

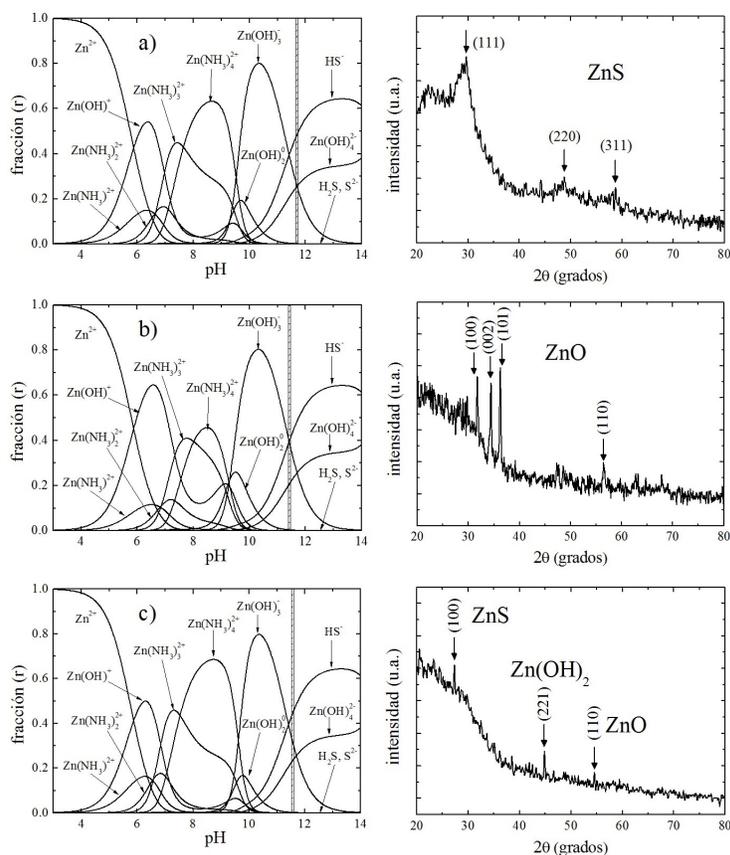


Fig. 6. Diagramas de distribución de especies y los difractogramas correspondientes de las películas preparadas por baño químico de: a) ZnS, b) ZnO, y c) Zn(OH)₂. Las condiciones de preparación se muestran en la Tabla 2.

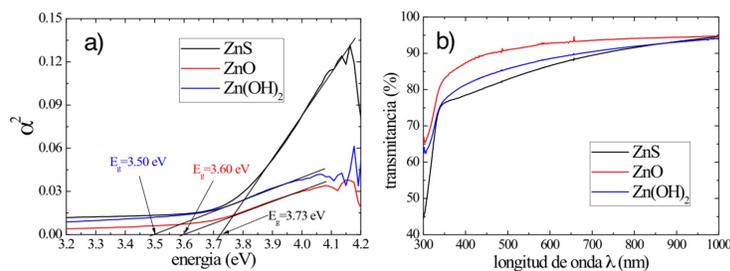


Fig. 7. a) gap de energía y b) transmitancia óptica de las películas de ZnS, ZnO y Zn(OH)₂ preparadas bajo las condiciones de la Tabla 2 y usando los diagramas de distribución de especies.

Conclusiones

El diagrama de distribución de especies es una herramienta que proporciona información importante para el depósito de materiales binarios y ternarios cuando se depositan en solución acuosa por la técnica de baño químico. Aunque la técnica es muy sencilla en su aplicación, es necesario tener la certeza de que las condiciones del depósito son propicias para la formación del material deseado.

Se propuso una metodología basada en los diagramas de distribución de especies para preparar películas de ZnS, ZnO y Zn(OH)₂ por la técnica de baño químico bajo condiciones controladas. Las muestras depositadas fueron caracterizadas por difracción de rayos x y por espectroscopia óptica para determinar su estructura cristalina, su gap de energía y su transmitancia óptica.

El análisis fisicoquímico del baño, así como la cinética de crecimiento de un material por la técnica de baño químico son temas poco estudiados en la literatura y cuyo conocimiento puede dar mayor confianza en el control, calidad y en la preparación de algunos materiales semiconductores para aplicaciones solares.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo técnico de Dora Huerta, Daniel Aguilar y Emilio Corona. El trabajo fue realizado gracias a los proyectos FOMIX-Yucatán No. 2008-108160 y Conacyt LAB-2009-01 No. 123913.

Nomenclatura

SC(NH ₂) _{2(aq)}	tiourea en forma acuosa
H ₂ S _(aq)	ácido sulfídrico en forma acuosa
H ₂ NCN _(aq)	cianamida en forma acuosa
HNCN _(aq) ⁻	cianoamino en forma acuosa
H _(aq) ⁺	ión hidronio en forma acuosa
NCN _(aq) ²⁻	cianonitreno en forma acuosa
HS _(aq) ⁻	ión bisulfuro en forma acuosa
S _(aq) ²⁻	ión Sulfuro en forma acuosa
NH _{4(aq)} ⁺	ión amonio en forma acuosa
NH _{3(aq)}	amoníaco en forma acuosa
Zn _(aq) ²⁺	ión zinc en forma acuosa
Zn(NH ₃) _{2(aq)} ⁺	ión aminocomplejo de zinc en forma acuosa
Zn(NH ₃) _{2(aq)} ²⁺	ión bi-aminocomplejo de zinc en forma acuosa

Zn(NH ₃) _{3(aq)} ²⁺	ión tri-aminocomplejo de zinc en forma acuosa
Zn(NH ₃) _{4(aq)} ²⁺	ión tetra-aminocomplejo de zinc en forma acuosa
OH _(aq) ⁻	ión hidroxilo en forma acuosa
Zn(OH) _(aq) ⁺	ión hidroxicomplejo de zinc en forma acuosa
Zn(OH) _{2(aq)}	ión bi-hidroxicomplejo de zinc en forma acuosa
Zn(OH) _{3(aq)} ⁻	ión tri-hidroxicomplejo de zinc en forma acuosa
Zn(OH) _{4(aq)} ²⁻	ión tetra-hidroxicomplejo de zinc en forma acuosa
ZnS _(s)	sulfuro de zinc en forma sólida
Zn(OH) _{2(s)}	hidróxido de zinc en forma sólida
H ₂ O _(l)	fórmula del agua en estado líquido
M	concentración molar (mol/L)

Referencias

- Barreca, D., Gasparotto, A., Maragno, C, y Tondello, E. (2004). CVD of Nanosized ZnS and CdS Thin Films from Single-Source Precursors. *J. Electrochem. Soc.* 151, G428-G435.
- Bates, R.G. y Pinching, G.D. (1950). Dissociation constant of aqueous ammonia at 0 to 50° from e. m. f. studies of the ammonium salt of a weak acid. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1393-1396.
- Bayer, A., Boyle, D. S. y O'Brien, P. (2002). *In situ* kinetic studies of the chemical bath deposition of zinc sulfide from acidic solutions. *J. Mater. Chem.* 12, 2940-2944.
- Beer, A. (1852). Determination of the absorption of red light in colored liquids. *Annalen der Physik und Chemie* 86, 78-88.
- Bénezeth, P., Pascale, P., Donald, A., Wesolowski, D.J. y Xiao, C. (2002). New measurements of zinc oxide from 150 to 350 oC. *Journal of Solution Chemistry* 31, 947-973.
- Doña, J. M. y Herrero, J. (1994). Process and film characterization of chemical bath deposited ZnS thin films. *J. Electrochem. Soc.* 141, 205-210.
- Doña, J. M. y Herrero, J. (1997). Chemical bath deposition of CdS thin films: an approach to the chemical mechanism through study of the film microstructure. *J. Electrochem. Soc.* 144, 4081-4091.

- Doña J. M. y Herrero J. (1997). dependence of electrooptical properties on the deposition conditions of chemical bath Deposited CdS thin films. *J. Electrochem. Soc.* 144, 4091-4098.
- Ellis, A. J. y Giggenbach, W. (1971). Hydrogen sulphide ionization and sulphur hydrolysis in high temperature solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 35, 247-260.
- Fang, X.S., Ye, C. H., Zhang, L.D., Wang, Y.H. y Wu Y.C. (2005). Temperature-controlled Catalytic growth of ZnS nanostructures by the evaporation of ZnS nanopowders. *Adv. Funct. Mater.* 15, 63-68.
- Hyoung, D., Young, L.J., Yin-Bae, J.E., Lee, T.J. y Ryu S.O. (2008). Highly uniform ZnS thin film through the continuous flow reaction process. *J. Korean Phys. Soc.* 53, 102-105.
- Hubert, C., Naghavi, N., Canava, B., Etcheberry, A. y Lincot, D. (2007). Thermodynamic and experimental study of chemical bath deposition of Zn(S,O,OH) buffer layers in basic aqueous ammonia solutions. Cell results with electrodeposited CuIn(S,Se)₂ absorbers. *Thin Solid Films* 515, 6032-6035.
- Innocenti, M., Pezzatini, G., Forni, F. y Foresti, M.L. (2001). CdS and ZnS deposition on Ag(111) by electrochemical atomic layer epitaxy. *J. Electrochem. Soc.* 148, C357-C362.
- Islam, S.M. y Alfano, R. (2012). Energy band gap of zinc-hydroxide using absorption, fluorescence and photoconductivity. *Frontiers in Optics Conference*. October 14-18. Rochester, New York, USA.
- Kang, S.R., Shin, S.W., Choi, D.S., Moholkar, A.V., Moon, J. H. y Kim J. H. (2010). Effect of pH on the characteristics of nanocrystalline ZnS thin films prepared by CBD method in acidic medium. *Current Applied Physics* 10, S473-S477.
- Kim, H., Mullaugh, H., Katherine, M., Jerrey, T. J., Mustafa Y. y Luther III, G.W. (2008). Formation of Zn⁻ and Fe-sulfides near hydrothermal vents at the Eastern Lau Spreading Center: implications for sulfide bioavailability to chemoautotrophs. *Geochemical Transactions* 9, 6-13.
- Liu, Q., Guobing, M. y Jianping A. (2008). Chemical bath-deposited ZnS thin films: preparation and characterization. *Appl. Surf. Sci.* 254, 5711-5714.
- Liu, H., Zhai, T., Watanabe, K., Wu, X., Dierre, B., Kim, B., Sekiguchi, T. y Fang, X.S. (2013). Cathodoluminescence modulation of ZnS nanostructures by morphology, doping, and temperature. *Adv. Funct. Mater.* 23, 3701-3709.
- Ma, C., Moore, D., Le, J. y Wang, Z.L. (2003). Nanobelts, nanocombs, and nanowindmills of wurtzite ZnS. *Adv. Mater.* 15, 228-231.
- Millero, F. J. (1986). The thermodynamics and kinetics of the hydrogen sulfide system in natural waters. *Marine Chemistry* 18, 121-147.
- Nabiyouni, G., Sahraei, R., Toghiani, M., MajlesAra, M.H. y Hedayati K. (2011). Preparation and characterization of nanostructured ZnS thin films grown on glass and N-type Si substrates using a new chemical bath deposition technique. *Rev. Adv. Mat. Sci.* 27, 52-57.
- Naghavi, N., Hubert, C., Etcheberry, A., Bermudez, V., Hariskos, D., Powalla, M., y Lincot D. (2009). Compositional engineering of chemical bath deposited (Zn,Cd)S buffer layers for electrodeposited CuIn(S,Se)₂ and coevaporated Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 17, 1-9.
- Oladeji, I.O. y Chow L. (2005). Synthesis and processing of CdS/ZnS multilayer films for solar cell application. *Thin Solid Films* 474, 77-83.
- Patnaik, P. (2004). *Dean's Analytical Chemistry Handbook*. 2nd Ed. McGraw Hill, USA.
- Reiche, R.A., McCurdy, K.G. y Hepler, L.G. (1975). Zinc hydroxide: solubility product and hydroxy-complex stability constants from 12.5-75 °C. *Canadian Journal of Chemistry* 53, 3841-3845.
- Shinde, M.S., Ahirrao, P.B., Patil, I.J., y Patil R.S. (2011). Studies on nanocrystalline ZnS thin films prepared by modified chemical bath deposition method. *Indian J. Pure & Appl. Phys.* 49, 765-768

Vinogradova, T.V., Markov, V.F. y Maskaeva L.N. (2010). Temperature dependence of constants of thiourea hydrolytic decomposition and cyanamide. Stepwise ionization. *Russian Journal of General Chemistry* 80, 2341-2346.

Yu, F.-P., Ou, S.-L., Yao, P.-Ch., Wu, B.-R. y Wu D.-S. (2014). Structural, surface morphology and optical properties of ZnS films by chemical bath deposition at various Zn/S molar ratios. *Journal of Nanomaterials 2014*, Article ID 594952 (7 pages).