



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

¹M. Chávez Portillo, ²M. Hernández Lazcano, ²H. Lima Lima, ²M. Zamora Tototzintle, ²M. Hernández Hernández, ¹A. Sosa Sánchez, L. Chaltel Lima, ^{2*}O. Portillo, Moreno

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

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

*Corresponde al Author. Tel. (01 222) 2-29-55-00 Ext. 7519. E-mail: osporti@yahoo.mx

Resumen: El objetivo de este artículo es estudiar el efecto en las propiedades estructurales del CdS por la impurificación con la solución que contiene iones Pb^{2+} en películas depositadas por la técnica de baño químico. La concentración atómica muestra los elementos: Cd, S y Pb, realizada por espectroscopia de energía de dispersión de rayos X (EDRX). Se aprecia que la concentración atómica del Pb se incrementa a 4.36%. El espesor de las películas se encuentra en el intervalo ~575-200 nm. En los difractogramas de rayos X son identificados picos asociados a la transición de CdS→PbS correspondiente a la fase cúbica, respectivamente. Con los difractogramas de rayos X se cuantifica el tamaño de grano en el intervalo de ~12 nm a 33 nm. El corrimiento del pico de máxima intensidad localizado en la posición angular: $2\theta = 26.4^\circ$ a 28.2° es asociado a la transición de fase cúbica→hexagonal. Sin embargo los picos localizados en las posiciones angulares: $2\theta = 13.57^\circ$, 15.9° corresponden al compuesto $[Pb(NH_2(S)C(NH_2)_2)_2](ClO_2)_2$.

Abstract: The aim of this paper is to study the effect on the structural properties of CdS by doped with the solution containing Pb^{2+} ions in films deposited by chemical bath technique. The atomic concentration shows the elements Cd, S and Pb by Energy Dispersive Spectroscopy X-ray (EDRX). It is appreciated that the atomic concentration of Pb is increased to 4.36%. The thickness of the films is in the range ~ 575-200 nm. In the X-ray diffractograms are identified peaks to the transition associated of CdS→PbS corresponding to the cubic phase, respectively. With X-ray diffractograms grain size in the range of ~ 12 nm to 33 nm is quantified. The shift of the peak of maximum intensity angular position located in: $2\theta = 26.4^\circ$ to 28.2° is associated with the transition from cubic → hexagonal phase. However localized peaks in the angular positions: $2\theta = 13.57^\circ$, 15.9° correspond to $[Pb(NH_2(S)C(NH_2)_2)_2](ClO_2)_2$ compound.

Palabras clave: películas delgadas, Nanocristales, Complejos de coordinación, Transición de fase, Tamaño de grano.

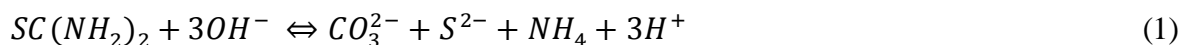


1. Introducción

Actualmente, compuestos ternarios II-IV-VI obtenidos en películas delgadas han atraído cada vez más la atención, por sus aplicaciones en óptica integrada y dispositivos fotovoltaicos. El semiconductor sulfuro de cadmio (CdS), es un material con propiedades fotovoltaicas y posee ancho de energía de banda prohibida ($E_g = 2.4$ eV) que permite ajustarlo mediante impurificación sistemática para que coincida con el E_g ideal de 1.6 eV, adecuado para la construcción de celdas solares más eficiente. Por otro lado, el Sulfuro de Plomo (PbS) es un material semiconductor preparado por combinación con los elementos de grupos IV-VI de la tabla periódica y posee $E_g = 0.41$ eV adecuado para la aplicaciones en la construcción de detectores que operan en la región de infrarrojo. (H. Kanasawa, 1998). También es utilizado como fotorresistencia, diodos laser, sensor de humedad y de temperatura (J. Valenzuela, 2003). Las películas de CdS y PbS han sido impurificadas mediante la incorporación con metales de transición, tierras raras y molécula orgánica para investigar sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. En este marco de referencia, el CdS ha sido impurificado con: Fe^{2+} (S. Chandramohan, 2010), Ga^{2+} , (Hani Khallaf, 2009), Pb^{2+} , (H. M. Upadhyaya, 1994), Co^{2+} (S. Aksay, 2011), B, (Jaehyeong Lee, 2004). Las películas CdS y PbS son muy sensibles a la luz, es uno de los parámetros clave en aplicaciones como convertidores electroquímicos. Este trabajo tiene como objetivo depositar sistemáticamente mediante la concentración óptima de la solución que contiene el ion Pb^{2+} e impurificar el CdS mediante la técnica de depósito por baño Químico (BQ), así también realizar investigación en las propiedades estructurales. En estas condiciones, es de esperarse que se deposite una solución solida de CdS y PbS de interés porque: (a) ambos semiconductores son fotoconductores, (b) poseen banda prohibida directa e indirecta.

2. Reacciones químicas y detalles experimentales

El mecanismo de las reacciones para el crecimiento de las películas impurificadas y no impurificadas es el siguiente: La hidrólisis de la tiourea $SC(NH_2)_2$ genera los iones S^{2-} y CO_3^{2-} respectivamente, de acuerdo a la siguiente reacción



La disociación del $Pb(CH_3OO)_2$, produce los iones Pb^{2+} y CH_3COO^- , de acuerdo a



Por otro lado, los iones Cd^{2+} y Pb^{2+} en medio alcalino generan los siguientes hidróxidos

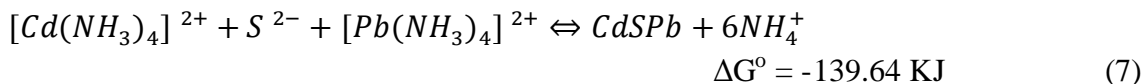




Los hidróxidos generados en la obtención de CdS y PbS son: Cd(OH)₂ y Pb(OH)₂ que precipitan cuando se excede la k_{ps}. Los valores reportados para estos hidróxidos son: Cd(OH)₂: k_{sp} = [OH⁻][Pb²⁺] = 2 × 10⁻¹⁴ mol/L y Pb(OH)₂: k_{sp} = [OH⁻][Pb²⁺] = 4.0 × 10⁻¹⁵ mol/L, respectivamente (L. G. Sillen, 1964). Los hidróxidos mencionados se disuelven al agregar la solución de NH₄NO₃ y de manera indirecta se forma el correspondiente ion complejo de coordinación: tetra-amin-cadmio (II) o tetra-amin de plomo (II) respectivamente. Por otro lado, las constantes de estabilidad de estos iones son: [Cd(NH₃)₄]²⁺ = 16.24 y [Pb(NH₃)₄]²⁺ = 15.59 (A. Yuchi, 1985) respectivamente. Por último, las reacciones en la formación de las películas CdS y PbS se presentan a continuación



Considerando los valores de la k_{ps} para CdS: k_{ps} = [Cd²⁺][S²⁻] = 8 × 10⁻²⁸ mol/L y PbS: k_{ps} = [Pb²⁺][S²⁻] = 10⁻²⁷ mol/L (L. G. Sillen, 1964), estos valores son muy próximo entre sí. Por lo tanto, concluimos que es probable la formación simultánea de CdS y PbS (J. A. Dean, 1987). La reacción general de formación del CdS impurificado con iones Pb²⁺ es:



De la termodinámica clásica, de acuerdo con el valor de la ΔG^o < 0, la reacción (7) es espontánea. Los valores de ΔG^o obtenidos en el análisis de los equilibrios químicos, concluimos que en nuestras condiciones de trabajo el ion Pb²⁺ se incorpora en el CdS como impurificante. La formación de la película se realiza por dos mecanismos distintos. (a) el crecimiento implica la reacción de las especies atómicas en la superficie del sustrato de acuerdo al modelo átomo-átomo, también llamado proceso de ion-ion (Q. Q. Liu, 2010). De acuerdo a este modelo, el depósito de las películas se rige por las leyes clásicas de nucleación homogénea y se realiza en superficies sólidas del sustrato adecuado, esto implica una relación de saturación de la solución y la actividad catalítica del sustrato. (b) En semiconductores calcogenuros, el tamaño del cristal depende del mecanismo de depósito: en el mecanismo de clúster, el tamaño del cristal es más pequeño comparado con el mecanismo del modelo ion-ion (Michel Froment, 1995). En el mecanismo de clúster, el tamaño de los coloides del correspondiente hidróxido de metal en la solución, dependerá del tipo de impurificante y las condiciones del depósito (R. Palomino, 2013). Las películas CdS y PbS son etiquetadas de la forma siguiente: (CdS₀, PbS₀) sin impurificar e impurificadas (CdSPb), son crecidas sobre sustratos de vidrio mediante la técnica por baño



Químico (BQ). En este trabajo el volumen de la solución del impurificante que contiene el ion Pb^{2+} se etiqueta con la notación $V_{[Pb^{2+}]}$. Los sustratos son de dimensiones: 24 mm \times 75 mm. Para su limpieza son sometidos a tratamiento químico previo al depósito, sumergidos en mezcla crómica ($K_2Cr_2O_7/HCl/H_2O$) durante 24 h, enjuagados con agua desionizada y finalmente secados con flujo de aire caliente. Las películas CdS son impurificadas con siete diferentes niveles de impurificante mediante la adición sistemática in situ de: 4, 6, 8, 10, 14, 20, 25, 30 mLs. Las concentraciones de las soluciones precursoras para el depósito de las películas CdS son: $CdCl_2$ (0.02 M), KOH (0.1 M), NH_4NO_3 (1.2 M), $SC(NH_2)_2$ (0.1 M). Las soluciones precursoras se mezclan a temperatura ambiente y la mezcla total se calienta a temperatura constante de $90 \pm 2^\circ C$ durante 45 min, con el sustrato dentro de la solución que contiene los reactivos precursoros. La concentración óptima de impurificante ($V_{[Pb^{2+}]}$) $Pb(CH_3CO_2)_2$ (0,05 M) es determinado después de varios ensayos, cuando las películas presentan buena adherencia al sustrato, homogéneas y reflectivas. Todas las soluciones utilizadas son preparadas con agua desionizada de resistividad $\sim 18,2 M\Omega$. Las películas son etiquetadas; PbS0-CdS0 para las no impurificadas y CdSPb4,...,CdSPb30 (CdSPb) las impurificadas. El volumen total de la solución es igual a la suma del volumen para la obtención del CdS (V_{CdS}) mas el volumen del impurificante $V_{[Pb^{2+}]}$, es decir: $V_{CdS} + V_{[Pb^{2+}]} = V_{tot}$. Se observa que para 5 min de comenzar la reacción, la solución permanece transparente y después de 15 min, la solución vira a color verde limón y a los 20 min la solución es de color amarillo brillante. Finalmente, a los 30 min el color de la solución es gris oscuro. Las películas son retiradas del vaso de precipitado, enjuagadas con agua desionizada a continuación secadas con flujo de aire caliente durante 3 min. Los detalles de la preparación del PbS0 por la técnica BQ, se ha reportado previamente. Las soluciones precursoras son: $Pb(CH_3CO_3)_2$ (0,01 M), KOH (0.5 M), NH_4NO_3 (1.5 M), $SC(NH_2)_2$ (0.2 M) (O. Portillo, 2012). La composición atómica es investigada usando la técnica de energy dispersive X-ray spectroscopy (EDAX). Los difractogramas de difracción de rayos-X son registrados en un difractómetro D8 Bruker Discover Series 2 diffractometer con la línea de $Cu K_\alpha$ y longitud de onda $\lambda = 1.5408 \text{ \AA}$. El Tamaño de grano es estimado utilizando la ecuación de Scherer's y el ancho medio es tomado de los patrones de difracción de rayos-X. El espesor de las muestras es cuantificado con un Perfilómetro Marca: Taylor-Hobson, Modelo: Form Taylysurf Plus.

2. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra las imágenes de las películas CdS0-CdSPb-PbS0, es interesante observar el cambio gradual de color de acuerdo al $V_{[Pb^{2+}]}$. La película etiquetada CdS0 muestra color amarillo brillante con cambio a gris metálico. Las películas CdSPb20 y CdSPb30 son color rojizo, CdSPb6 y CdSPb14 presentan color verde oscuro, las películas CdSPb10, CdSPb25 y PbS0 son gris metálico similares a un espejo.

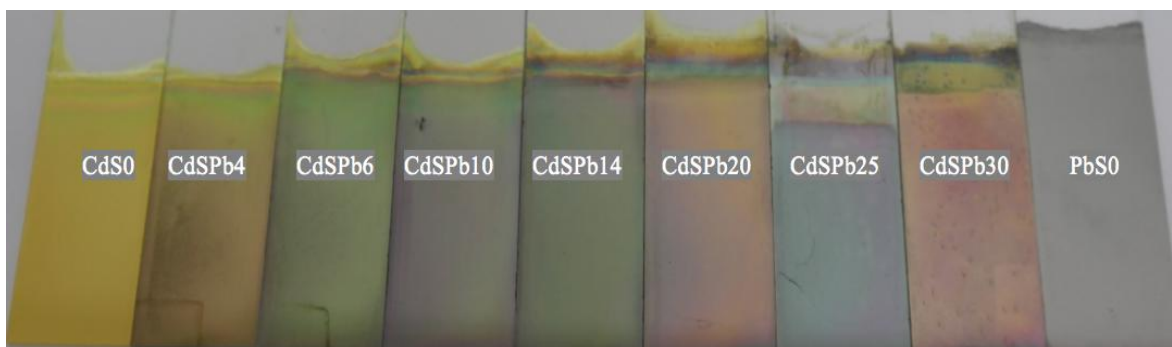


Figura 1. Fotografía de todas las películas.

La Fig. 2 muestra el gráfico del espesor (d) vs. $V_{[Pb^{2+}]}$ para todas las películas. Los d se encuentran en el intervalo de ~ 575 - 200 nm. El mayor d obtenido corresponde a la película CdSPb30 con ~ 625 nm. Se observan dos regiones diferentes en el comportamiento del d : en la primera región, el d disminuye de forma casi-lineal con el incremento del $V_{[Pb^{2+}]}$. En la segunda región, el d se incrementa hasta alcanzar la saturación. Este fenómeno se ha explicado considerando dos procesos: el proceso que incluye precipitación heterogénea y homogénea del CdS y conduce al crecimiento de la película; el otro proceso implica la disolución de las películas de CdS pre-formadas, con disminución del d . Al inicio del crecimiento de la película, el proceso de precipitación heterogénea u homogénea tiene un papel importante en el proceso de disolución, con incremento del d en la película (C. D. Lokhande, 1009). Este efecto se explica considerando los diferentes valores de la constante de estabilidad de los iones complejos de coordinación Cd^{2+} y Pb^{2+} respectivamente (Akio Yuchi, 1985). Las diferencias en los d de todas las películas, pueden explicarse por los diferentes mecanismos del proceso de crecimiento. Las constantes de los iones complejos de coordinación son: $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ ($k_f = 1.3 \times 10^7$) y $[Pb(NH_3)_4]^{2+}$ ($k_f = 2.0 \times 10^{35}$), respectivamente. Típicamente, las películas que contienen los iones calcogenuros depositadas mediante la técnica BQ, se considera que el mecanismo de reacción se realiza con sal metálica y tiourea en medio alcalino de amoníaco (A. Carrillo, 2014). Reportes recientes de investigación en películas depositadas por BQ en medio alcalino, utilizando amoníaco o hidracina, se obtienen películas con d muy delgado.

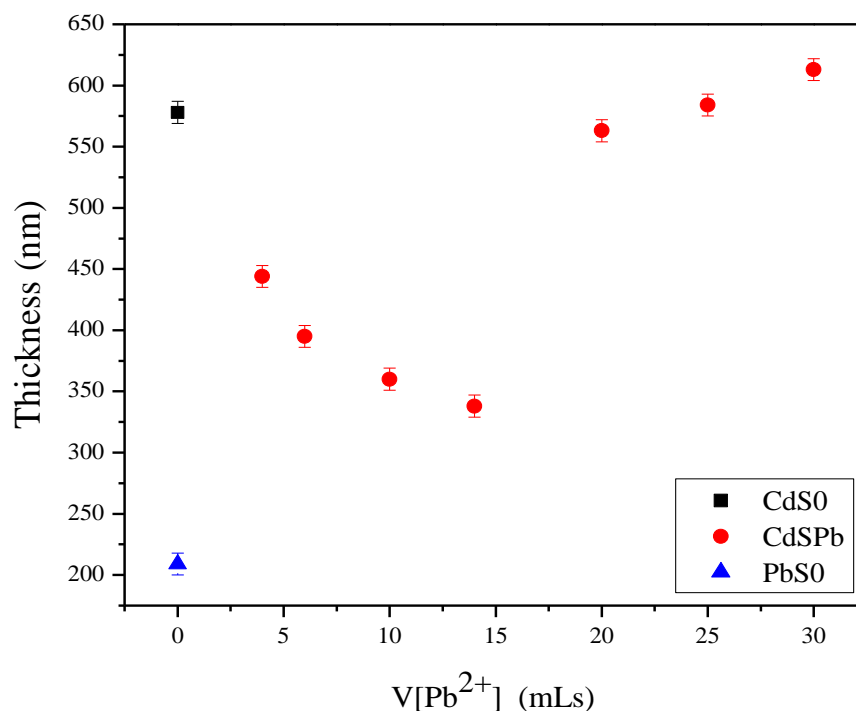


Figura 2. Grafico del espesor vs. $V_{[Pb^{2+}]}$ de todas las películas.

Este efecto es por la pequeña formación del ion complejos de coordinación. En nuestro trabajo obtenemos disminución del d con el incremento del $V_{[Pb^{2+}]}$ y dependencia casi lineal en el intervalo CdSPb4-CdSPb14. Para las películas en el intervalo CdSPb15-CdSPb30, el d se incrementa de manera casi-lineal con el incremento del $V_{[Pb^{2+}]}$. El número máximo de los centros de crecimiento se determina por el número de centros activos en la superficie del sustrato. En la técnica de BQ, el crecimiento de la película comienza con un período de incubación y no se produce crecimiento claramente observable. La dependencia del d con el $V_{[Pb^{2+}]}$ es complicado y será investigados junto con otros parámetros en un futuro investigando con mayor detalle el comportamiento en el intervalo de 13-20 mLs..

El análisis de la composición atómica se realiza mediante espectroscopia de dispersión de rayos X (EDRX). Es una técnica semi-cuantitativa para calcular la concentración atómica de elementos, los valores son mostrados en la Tabla 1 y no se encuentran muy lejos de la verdadera concentración atómica. La concentración atómica de los elementos Cd, S y Pb. Se aprecia que la concentración de Pb se incrementa hasta el valor de 4.36%.



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

Tabla 1. Concentración atómica expresada en porcentajes de peso de los elementos Cd, S, Pb en las películas CdS0-PbSPb-PbS0 con diferentes $V_{[Pb^{2+}]}$ obtenidas por espectroscopia de dispersión de rayos-X de electrones.

La Fig. 3 muestra los patrones de difracción de XRD de todas las películas. El CdS presenta dos modificaciones cristalinas: fase hexagonal o Wurtzita (W) y cubica o zinc blenda (ZB) (J. A. Dávila, 2007). De estos difractogramas, en el patrón de la película CdS0, se identifica un pico predominante localizado en la posición angular: $2\theta = 26.5^\circ$ asociado al plano cristalino (111) en fase ZB del CdS de acuerdo a los estándares JCD # 8000006. Un cambio en el pico de máxima intensidad de $2\theta = 28,2^\circ$ a $26,4^\circ$ es claro indicio de la transición de fase ZB→W. En estos difractogramas de las películas CdS0 y CdSPb4 se aprecia un pico localizado en $\sim 17.0^\circ$ y es identificadas como Cd(OH)₂ de acuerdo a los estándares. Los máximos de intensidad de los picos en ambas fases son diferentes, es decir; la fase ZB presenta un pico con máxima intensidad en: $2\theta = 26.4^\circ$ correspondiente al plano (111), mientras que, la fase W tiene un pico de intensidad máxima en $2\theta = 28.2^\circ$ del plano cristalino (101) (H. Moualkia, 2009). El efecto del Pb²⁺ produce transición de fase ZB→W, por introducción del ion Pb²⁺ en las vacancias del ion Cd²⁺ para bajas concentraciones del $V_{[Pb^{2+}]}$. Los picos de difracción de las películas CdSPb4-CdSPb10 y su intensidad relativa es afectada por el $V_{[Pb^{2+}]}$. Este fenómeno ha sido reportado (M. Guglielmi, 1998). La intensidad de los picos de las películas CdSPb4, CdSPb6 y CdSPb14 son más agudos, indicando mayor cristalinidad y para las películas CdSPb25 y CdSPb30 no coinciden exactamente con los planos reportados para las fases cristalinas ZB y W; esto puede ser debido al pequeño tamaño de los cristales, generalmente es cuantificado por Microscopia Electrónica de Transmisión (MET). La electronegatividad para el Pb es 2.33 y para el Cd



1.69, esto implica que no se favorece la formación de una solución sólida (J. A. Lange's, 1999). La película CdSPb25, presenta dos pequeños picos localizados en las posiciones angulares: $2\theta = 13.57^\circ$ y 15.9° identificados como perclorato de tiourea con fórmula: $[\text{Pb}(\text{NH}_2(\text{S})\text{C}(\text{NH}_2)_2)_2](\text{ClO}_2)_2$, de acuerdo a los estándares (JDDC 053-1447). En medio alcalino, considerando el modelo de crecimiento átomo-átomo para la formación del CdS, es producido por la descomposición del complejo tiourea-hidroxo-cadmio según lo reportado (Michel Froment, 1995)

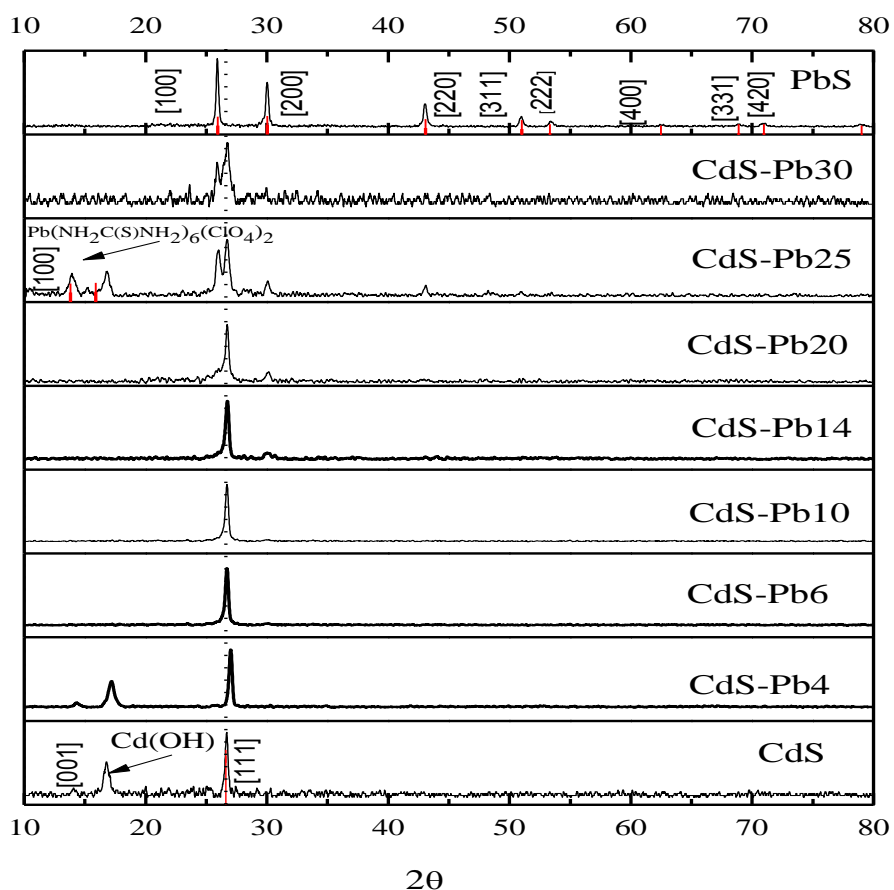
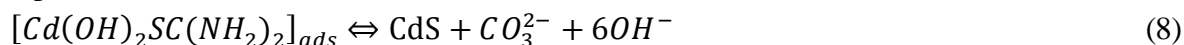


Figura 3. Difractogramas de DRX de todas las películas.

Los difractogramas de rayos X se utilizaron para estimar el tamaño de grano (TG) mediante la fórmula de Scherer's

$$TG = \frac{k\lambda}{B \cos\theta}$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación de rayos-X (0,15406), k es la constante de Scherer ($k = 0,9$), θ la radiación de rayos X característico y B el ancho medio del pico El



TG, se representó como una función de $V_{[Pb^{2+}]}$ y se muestra en la Fig. 4. De este gráfico se observa que el TG reduce de ~ 27 nm a 24 nm en Intervalo $0 \leq V_{[Pb^{2+}]} \leq 14$ mLs, hasta un mínimo de ~ 12 nm para $V_{[Pb^{2+}]}$ de 30 mLs.

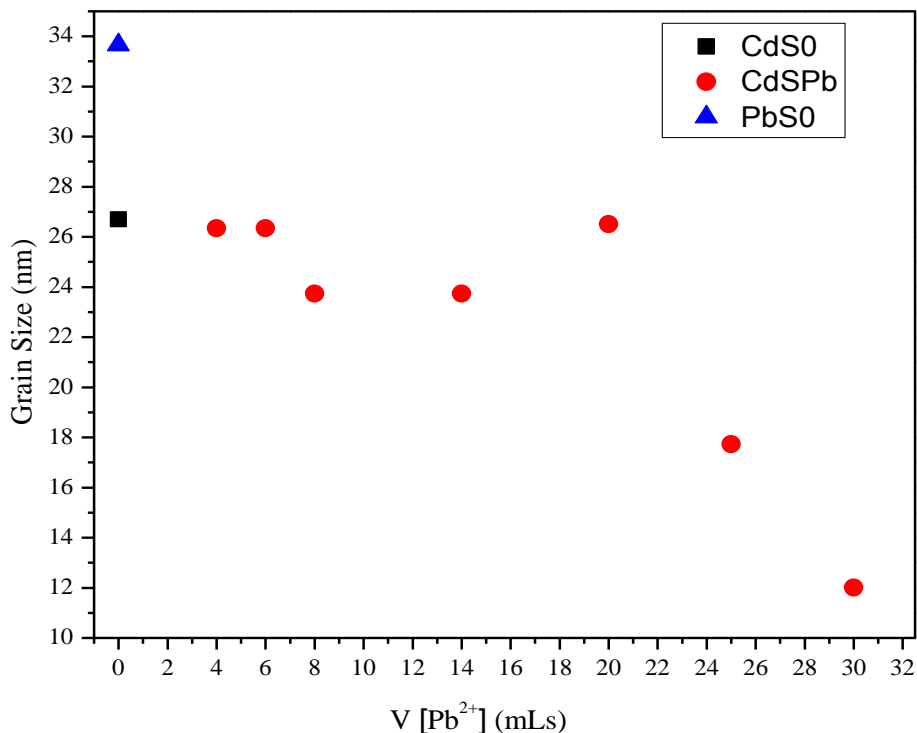


Figura 4. El tamaño del grano (TG), de todas las películas, calculados con el ancho medio del pico (111) de los difractogramas de DRX.

4. Conclusiones

Son obtenidas películas de CdS impurificadas sistemáticamente con iones Pb^{2+} . Se encuentra un cambio de color de amarillo intenso a gris metálico. El d tiene un comportamiento casi-lineal con dos regiones diferentes de acuerdo al $V_{[Pb^{2+}]}$. El efecto del $V_{[Pb^{2+}]}$ en la estructura cristalina, mostró que la composición de estas películas son deficientes en azufre de acuerdo a los resultados obtenidos previamente mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Los patrones de XRD, muestran que las películas presentan transición de fase de ZB \rightarrow W con la formación de $Cd(OH)_2$ y complejo tiourea-hidroxi-cadmio. El tamaño promedio de grano disminuye gradualmente con el $V_{[Pb^{2+}]}$ granos con de ~ 27 a 12 nm, en un trabajo futuro confirmaremos estos valores mediante Microscopía Electrónica de Transmisión y Microscopía de Fuerza Atómica. En resumen, hemos encontrado proceso eficiente para introducir Pb^{2+} en CdS sin prácticamente ningún daño significativo a la red cristalina.



References

- H. Kanasawa (1998)**, S. Adachi, Optical properties of PbS, *J. Appl. Phys.* 83: 5997-6001.
- J. J. Valenzuela Jáuregui (2003)**, R. Ramírez Bon, A. Mendoza Galván, M. Sotelo Lerma, Optical properties of PbS thin films chemically deposited at different temperatures, *Thin Solid Films* 441: 104-110.
- S. Chandramohan (2010), A. Kanjilal, S. N. Sarangi, S. Majumder, R. Sathamoorthy, Effect of Fe-ion implantation doping on structural and optical properties of CdS thin films, *Appl. Phys. A* **99**: 837-842.
- Hani Khallaf (2009)**, Guangyu Chai, Oleg Lupan, Lee Chow, S. Park, Alfons Schulte, Characterization of Gallium-doped CdS thin films grown by chemical bath deposition, *Appl. Surf. Sci.* 255: 4129-4134.
- H. M. Upadhyaya (1994)**, S. Chandra, Chemical bath deposition of band-gap-tailored $Cd_xPb_{1-x}S$, *J. of Mat. Sci.* 29: 2734-2740.
- S. Aksay (2011)**, M. Polat, T. Ozer, S. Kose, G. Gurbuz, Investigations on structural, vibrational, morphological and optical properties of CdS/Co films by ultrasonic spray pyrolysis, *Appl. Surf. Sci.* 257: 10072-10077.
- Jaehyeong Lee (2004)**, Raman scattering and photoluminescence analysis of B-doped CdS thin films, *Thin Solid Films* 451-452: 170-174.
- L. G. Sillen (1964)**, and A. E. Martell, Lange's Handbook, pps. 8-6 to 8-11; "Stability Constants of Metal-Ion Complexes," The Chemical Society, London, (Special Publ. No. 17).
- Akio Yuchi (1985)**, Hiroko Wada, Genkichi Nakagawa, Use of ligand buffers in determination of the Stability Constants of Metal Complexes with ion-Selective Electrodes, *Analytical Sciences* 1: 19-22.
- J. A. Dean (1987)**, Lange's Handbook of Chemistry 13th ed. (New York: McGraw-Hill) pp 5-12.
- Q. Q. Liu (2010)**, J. H. Shi, Z. Q. Li, D. W. Zhang, X. D. Li, Z. Sun, L. Y. Zhang, S. M. Huang, Morphological and stoichiometric study of chemical bath deposited CdS films by varying ammonium concentration, *Physica B* 405: 4360-4365.



R. Palomino Merino (2013), O. Portillo Moreno, J. C. Flores Gracia, J. Hernandez Tecorralco, J. Martinez Juarez, A. Moran Torres, E. Rubio Rosas, G. Hrenandez Tellez, R. Gutierrez Perez, L. A. Chaltel Lima, PbS nanostructured Thin Films by In situ Cu-doping, *J. of Nanoci. and Nanotech*, 13: 1-7.

O. Portillo Moreno (2012), L. A. Chaltel lima, M. Chavez Portillo, S. Rosas Castilla, M. Zamora Tototzintle, G. Abarca Avila, R. Gutierrez Perez, Properties of PbS:Ni²⁺ Nanocrystals in Thin Films by chemical Bath Deposition, *Nanotechnology* 1: 1-12.

M. B. Ortuño López (2013), R. Ochoa Landin, M. G. Sandoval Paz, M. Sotelo Lerma, M. Flores Acosta, R. Ramírez Bon, Studies on the Properties of CdS Films Deposited from pH-controlled Growth Solutions, *Mat. Res.* 16(4): 937-943.

C. D. Lokhande (1998), A. Ennaoui, P. S. Patil, M. Giersing, M. Muller, K. Diesner, H. Tribursch, Process and characterization of chemical bath deposited Manganese sulfide (MgS) Thin films, *Thin Solid Films*, 330: 70-75.

A. Carrillo Castillo (2014), R. C. Ambrósio Lazaro, A. Jimenez Perez, C. A. Martinez Perez, E. C. de la Cruz Terrazas, M. A. Quevedo Lopez, Role of complexing agent in chemical bath deposition thin films, *Mat. Lett.* 12: 19-21.

J. A. Dávila Pintle (2007), R. Lozada Morales, M. R. Palomino Merino, J. A. Rivera Márquez, O. Portillo Moreno, O. Zelaya Ángel, Electrical properties of Er-doped CdS thin films, *J. of Appl. Phys.* 101: 013712-1, 013712-5.

H. Moualkia (2009), S. Hariech, M. S. Aida, Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition, *Thin Solid Films* 518: 1259-1262.

M. Guglielmi (1998), A. Martucci, J. Fick, G. Vitrant, Preparation and characterization of Hg_xCd_{1-x}S and Pb_xCd_{1-x}S Quantum dots and doped Thin Films, *J. of Sol-Gel Sci. and Technol.* 11: 229-240.

J. A. Lange's (1999), Handbook of Chemistry, McGraw-Hill Book Co., Beijing.

Michel Froment (1995), and Daniel Lincot, Phase formation processes in solution at the atomic level; metal chalcogenide semiconductors, *Electrochem. Acta*, 40: 1293-1303.

R. Ortega-Borges (1993), D. Lincot, J. Mechanism of Chemical Bath Deposition of Cádmiun sulfide Thin Films in the Ammonia-Thiourea System in situ kinetic Study and Modelization, *Electrochem. Soc.* 140:3464.